

wie früher mit dem Ansatzrohr des Natronkalkrohres hier durch Darüberziehen des Schlauchverbindungsstückes mit der konisch verjüngten Thermometercapillare verbunden hat.

Durch Aufsetzen des Capillartrichters, Öffnen des oberen Hahnes und Eingießen des abgetropften Quecksilbers in den Capillartrichter werden die aufgesammelten Verbrennungsgase mit gleichmäßiger Geschwindigkeit in das glühende Verbrennungsrohr hineingetrieben. Wenn der Gasometer bis zum oberen Hahn mit Quecksilber vollgelaufen ist, stellt man wieder die ursprüngliche Anordnung her, d. h. man verbindet das U-Rohr samt dem Blasen-zähler mit der konischen Capillare einerseits und den Gasometer mit dem Natronkalkrohr andererseits, worauf man nach Einschaltung von Luft an Stelle des früher benutzten Sauerstoffes den Quecksilbergasometer mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Sekunde völlig auslaufen läßt. Hernach können die Absorptionsapparate abgenommen und zur Wägung gebracht werden.

IV. Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes in kleinsten Mengen organischer Substanzen (Mikro-Dumas).

In meiner schon wiederholt angeführten Abhandlung über die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen habe ich auch eine Stickstoffbestimmung ausführlich beschrieben, bei welcher ein Gasvolumen erhalten wird, dessen zehnten Teil wir stets abziehen mußten, um jenes Gasvolumen zu finden, welches den richtigen Stickstoffwert ergab. Die Ursache dieses Zuviel im abgelesenen Stickstoffvolumen bezog ich anfänglich allein auf die raumbeschränkende Wirkung der der Rohrwandung des Mikroazotometers anhaftenden 50proz. Kalilauge. Später ausgeführte direkte Bestimmungen haben nun ergeben, daß die raumbeschränkende Wirkung der 50proz. Kalilauge in Röhren gleicher Dimension wie die Meßröhre des neuen Präzisionsmikroazotometers nur rund 2% (1,70%) des abgelesenen Volumens ausmacht.

Die Bestimmung dieses Wertes erfolgte in der Weise, daß solche an einem Ende verschlossene Röhren einmal aus einer Bürette, wie ich sie für die Ausführung des Mikro-Kjeldahl verwende, bis zu ihrer Mündung mit ebenem Niveau mit Wasser vollgefüllt wurden, das andere Mal nach dem Trocknen zuerst mit

50 proz. Kalilauge und nach Auslaufen dieser neuerlich aus derselben Bürette mit Wasser vollgefüllt wurden. Die Differenz beider Wasserwerte ergab im Mittel einen Wert von 1,70% des Rauminhaltes der Röhre.

Dr. W. Brunner¹⁾, der meine Methoden bei mir in Innsbruck kennengelernt hat, widmete dieser Korrektur erhöhte Aufmerksamkeit und bestimmte auf gravimetrischem Wege die durch die 50 proz. Kalilauge bedingte Raumbeschränkung mit 1,50% und zeigte, daß durch weitere Berücksichtigung ihrer Tension die von mir längst benützte Korrektur von 2% des abgelesenen Volumens praktisch vollkommen zutrifft.

Es entfallen daher bei der früher beschriebenen Stickstoffbestimmungsmethode 8 Prozent des entbundenen Gases auf andere Einflüsse, die ich unter den damaligen Umständen als „unvermeidlich“ ansehen mußte. Eine Anzahl von Erfahrungen haben allmählich diese Einflüsse, ihre stete Proportionalität mit der Stickstoffmenge und der Substanzmenge erkennen lassen und schließlich die Mittel an die Hand gegeben, sie vollständig auszuschalten und dadurch eine Methode zu schaffen, die völlig frei ist von einer empirischen Korrektur, wie ich sie früher anwenden mußte. Ich möchte aus diesem Grunde den früher beschriebenen Mikro-Dumas als „empirische Schnellmethode“ bezeichnen und ihr die neu ausgearbeitete Form als „exakten Mikro-Dumas“ gegenüberstellen, wobei ich jedoch ausdrücklich bemerken möchte, daß die empirische Schnellmethode in der Hand von Geübten vollkommen exakte Resultate geliefert hat.

Bei dieser Schnellmethode lieferten stickstofffreie Körper sowie auch Zuckerkohle im Betrage von wenigen Milligrammen ein Gasvolumen, welches nicht in den Bereich der Mikroazotometerteilung hineinreichte. Wurde jedoch diese Substanzmenge vergrößert und insbesondere die Verbrennung sehr rasch vorgenommen, so konnten beträchtliche Mengen eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases gewonnen werden, das verdünnter Blutlösung die Eigenschaften und Reaktionen einer Kohlenoxyd-Hämoglobinslösung erteilte. Damit war die Vermutung gegeben, daß bei der Schnellmethode dem Stickstoff auch Kohlenoxydgas beigemischt ist. Um dies zu erweisen, wurden stickstoffhaltige Körper genau

¹⁾ Inauguraldissertation. Freiburg i. B. 1914, S. 38—40.

nach den ermittelten Vorschriften der Schnellmethode verbrannt, die entbundenen Gase jedoch nicht, wie bei der Analyse, ins Mikroazotometer aufsteigen gelassen, sondern in verdünnte Blutlösung eingeleitet. Auch diese zeigte danach die Reaktionen des Kohlenoxyd-Hämoglobins, als deren brauchbarste stets die mit Schwefelwasserstoffwasser angewendet wurde. Da ich früher genötigt war, vom abgelesenen Gasvolumen 10% abzuziehen, um das wahre Stickstoffvolumen zu bekommen, und da weiter durch unmittelbare Messung der Einfluß der raumbeschränkenden Wirkung der adhärierenden Kalilauge auf rund 2% bestimmt worden ist, ergibt sich also, daß die bisher unaufgeklärten und unvermeidlich scheinenden 8% des Gasvolumens auf Kohlenoxydgas und vielleicht auch noch auf ein anderes beigemengtes Gas entfallen. Es ist nämlich nicht auszuschließen, daß neben Kohlenoxydgas möglicherweise noch Sauerstoff mitbeteiligt ist.

Weiter bin ich darauf aufmerksam geworden, daß außer der zu kurzen Berührungsdauer der brennbaren Gase und Dämpfe mit der glühenden Rohrfüllung die reduzierte Kupferspirale an der Vergrößerung des erhaltenen Gasvolumens manchmal ursächlich beteiligt ist, wie sich aus folgendem Versuche ergibt:

Man führt in eine kleine Verbrennungsröhre eine reduzierte Kupferspirale ein, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd aus dem Kippischen Apparat, erhitzt zur Vorsicht während des Durchleitens die Kupferspirale, um alle am Kupfer adsorbierten Gase zu entfernen, und läßt sie auch im Kohlensäurestrom wieder erkalten. Fügt man nun das Mikroazotometer an das Verbrennungrohr, so wird man sehen, wie die aufsteigenden Kohlensäureblasen bis auf einen kaum mehr sichtbaren Gasrest verschwinden. Sobald man jedoch den Brenner wieder unter die Kupferspirale bringt, werden die aufsteigenden Blasen größer und man kann in dieser Weise bei entsprechend längerer Versuchsdauer immerhin meßbare Gasmengen auffangen. Es handelt sich bei dieser Erscheinung offenbar um eine dauernde Störung des Gleichgewichtes, welches zwischen Kohlendioxyd einerseits, Kohlenoxydgas und Sauerstoff andererseits durch die glühende Kupferspirale hervorgerufen wird. Nicht alle Kupferspiralen wirken in diesem Sinne gleich stark; es hat den Anschein, daß diese Erscheinung hauptsächlich durch gewisse mehr oder weniger reichlich vorhandene Verunreinigungen des Kupfers, vielleicht durch Zink, verursacht wird.

Diese Störung des Gleichgewichtes zwischen Kohlendioxyd einerseits, Kohlenoxydgas und Sauerstoff andererseits bleibt unverändert bestehen, ob das Rohr mit metallischem Kupfer allein beschickt ist oder ob sich eine noch so große Quantität Kupferoxyd hinter der endständigen Kupferspirale, der Eintrittsstelle des Kohlendioxydstromes näher gelegen, befindet. Ganz anders fällt aber der Versuch aus, wenn man vor die metallische Kupfermasse eine größere Menge Kupferoxyd so vorlegt, daß der Austrittsstelle des Kohlendioxydstromes aus der Röhre benachbarte Anteil noch über die Heizflammen hinausreicht; dabei kommt es an dieser Stelle zu einem für die völlige Oxydation des entstandenen Kohlenoxydgases günstigen Temperaturgefälle: dann steigen im Präzisionsmikroazotometer, gleichgültig, ob das Rohr erhitzt wird oder nicht, nur winzige Blasen auf, die auch bei halbstündiger Versuchsdauer kein meßbares Gasvolumen ergeben. Nimmt man nun an, daß der Durchmesser der aufsteigenden Gasblasen etwa 0,2 mm betrage — bei tadellos behandeltem Kippischen Apparat wird man mit Leichtigkeit noch weit kleinere Blasen erhalten —, so berechnet sich für eine solche Blase ein Volumen von rund 0,004 cmm, d. h. 250 solcher Blasen ergeben erst ein Volumen von 1 cmm = 0,001 ccm, und wenn wir alle Sekunden eine solche Blase aufsteigen ließen, so ergäbe dies in einer vollen Stunde erst ein Volumen von 0,014 ccm.

Aufmerksamen Beobachtern der früheren Zeit, wie Ernst Ludwig und Guido Goldschmiedt, waren diese Erscheinungen nicht vollkommen entgangen und sie und andere empfahlen schon, vor die reduzierte Kupferspirale bei der Ausführung der Dumaschen Bestimmung noch eine oxydierte Kupferdrahtnetzrolle zu bringen. Sie berichten, daß diese bei jeder Bestimmung mehr oder weniger reduziert wurde und daß die gefundenen Werte weit schärfer ausfielen, weil die Beendigung der Analyse ohne jeden Willkürakt erkannt werden konnte, d. h. die Blasen wurden am Schlusse ebenso klein wie zu Beginn des Versuches.

Diese Erfahrungen waren der Anlaß, die endständige Kupferspirale endgültig aufzugeben und das reduzierte Kupfer ins Innere des Rohres zu verlegen, um so mehr, als noch eine andere Überlegung dies dringend forderte. Es steht heute fest, daß es bei der Verbrennung organischer Substanzen nach den Grundsätzen von Dumas auch zur Bildung von Stickoxydulgas kommen

kann. Für das analytische Ergebnis wäre dies an und für sich belanglos, weil das Stickoxydulgas dasselbe Volumen einnimmt wie der an seinem Aufbau beteiligte Stickstoff. Nun unterliegt das Stickoxydulgas bei sehr hohen Temperaturen der Dissoziation in Stickstoff und Sauerstoff und das Ergebnis wäre ein anderthalbmal so großes Gasvolumen wie das, welches dem ursprünglichen Stickoxydul oder dem darin enthaltenen Stickstoff entspricht (denn zu letzterem addiert sich, den Überlegungen von Avogadro entsprechend, ein halb so großes Sauerstoffvolumen). Es ist klar, daß diese Dissoziation im heißesten Teile des Verbrennungsrohres am stärksten sein wird und daß bei dieser Temperatur metallisches Kupfer am wirksamsten den entstandenen Sauerstoff absorbieren wird. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liegt einerseits darin, daß ich mich in zahllosen, anfänglich unabsichtlichen, später, nach gewonnener Einsicht, absichtlich unternommenen Versuchen davon überzeugen konnte, daß bei Anwendung zu geringer sowie zu wenig hoch erhitzter Mengen von metallischem Kupfer, also bei zu kurzer Berührungsdauer der durchströmenden Gase mit diesem, bei der Ausführung der Stickstoffbestimmung für verschiedene Substanzen, namentlich für Azobenzol, fälschlich bis zu 1% über der Theorie liegende Stickstoffwerte erhalten werden, während sich bei Anwendung entsprechend großer Kupfermengen an der heißesten Stelle des Verbrennungsrohres sofort die korrekten Stickstoffwerte nach Subtraktion von 2 Volumprozenten ergeben. Einen noch schlagenderen Beweis dafür, daß es am richtigsten ist, eine verhältnismäßig große Masse von metallischem Kupfer an die heißeste Stelle der Verbrennungsröhre mitten zwischen zwei längere Schichten von Kupferoxyd zu verlegen, erhalten wir bei der Stickstoffbestimmung in schwer verbrennlichen Körpern, die, um auch die abgeschiedene Stickstoffkohle völlig zu zerstören, mit einer beträchtlichen Menge von Kaliumchlorat gemischt verbrannt werden und trotz der großen Mengen von elementarem Sauerstoff, die dabei entbunden werden, korrekte Stickstoffwerte liefern, weil die stark glühende, große Masse von metallischem Kupfer für den Sauerstoff eine unüberschreitbare Grenze bildet.

An dieser Stelle soll aber auch gleichzeitig hervorgehoben werden, daß dieselben Erscheinungen wie die eben geschilderten

auch dann zustande kommen, wenn ein mit Kupferoxyd allein gefülltes Rohr abwechselnd stark erhitzt und abgekühlt wird. In diesem Falle wird man immer nach dem Erhitzen etwas größere Gasblasen im Azotometer aufsteigen sehen, während sie nach erfolgter Abkühlung klein werden und bis auf einen kaum sichtbaren Gasrest in der Kalilauge verschwinden. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß beim Erhitzen doch immerhin eine eben merkliche Dissoziation des Kohlendioxydes in Kohlenoxydgas und Sauerstoff stattfindet und bei der herrschenden Gasgeschwindigkeit (Blasenfolge) die Wiedervereinigung ausbleibt, weil die Abkühlung zu rasch erfolgt.

Ähnliche Erfahrungen haben übrigens sorgfältige Beobachter früherer Zeit auch schon lange mit dem von Dumas ursprünglich angegebenen Verfahren gemacht. Es ist bekannt, daß durch übermäßig starkes Glühen der Röhren nach der alten Methode von Dumas sogar im blinden Versuch in entsprechend langen Zeiten und bei größerer Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes eigentlich jede beliebige Gasmenge erhalten werden kann.

Diese letzteren Erfahrungen führten zu der Vorschrift, den mit Kupferoxyd gefüllten Teil der Verbrennungsröhre einige Zentimeter über die Flammenreihe hinausragen zu lassen, um dadurch den darüberstreichenden Gasen ein allmähliches Temperaturgefälle und damit die Möglichkeit der Oxydation von etwa vorhandenem Kohlenoxydgas zu Kohlendioxydgas zu geben.

Aus allen den angeführten Beobachtungen ergaben sich die beim Füllen und Erhitzen der Röhren zu beobachtenden Grundsätze, die es ermöglichten, den in einer organischen Substanz enthaltenen Stickstoff ohne fremde Gasbeimengungen zu entbinden und diese Entbindung ohne jeden empirisch ermittelten Willkürakt zu beendigen. Es ist höchst bemerkenswert, daß sich eine Reihe von Fehler bedingenden Einflüssen erst bei der Ausarbeitung der mikroanalytischen Methoden kategorisch geltend gemacht haben, die bei der Makroanalyse nur von wenigen beachtet worden waren. Auch in der Makroanalyse wurden nachher diese Grundsätze mit bestem Erfolge versuchsweise in Anwendung gebracht.

Außer der Füllung des Rohres spielt eine wichtige Rolle das Tempo, in welchem die Blasen in das Azotometer aufsteigen. Wird die Entwicklung des Stickstoffes so vorgenommen, daß höchstens alle zwei Sekunden eine Blase aufsteigt, so erhält man

korrekte Stickstoffwerte, d. h. das schließlich erhaltene Gasvolumen stellt nach Abzug von 2% seines Wertes, welche lediglich durch die raumbeschränkende Wirkung der inneren Rohrwand anhaftenden 50 proz. Kalilauge bedingt sind, das Volumen des durch die Verbrennung der organischen Substanz entwickelten Stickstoffes dar. Steigt aber die Frequenz des Blasenanstieges über das genannte Maß, d. h. steigen viel mehr als eine Blase alle zwei Sekunden auf, so erhält man auch bei richtiger Rohrfüllung etwas zu hohe Stickstoffwerte, d. h. wir erhalten auch nach Abzug von 2 Volumprozenten des abgelesenen Volumens ein Gasvolumen, das nicht nur den in der verbrannten Substanz enthalten gewesenen Stickstoff darstellt, sondern auch noch ein anderes Gas beigemischt enthält; offenbar Kohlenoxydgas, welches bei der Raschheit des Gasstromes, also infolge zu kurzer Berührungsdauer der Gase mit der glühenden Rohrfüllung, zur Oxydation nicht genügend Zeit gefunden hat. Dieser Fehler wäre, wie nach dem früher Gesagten begreiflich, noch größer, wenn das metallische Kupfer als endständige Spirale zur Anwendung gekommen wäre.

Danach sind wir in der Lage, uns eine Erklärung für die Proportionalität der seinerzeit empirisch festgestellten Korrektur von 10 Volumprozenten bei der alten Schnellmethode zu bilden: die fremden Gasbeimengungen, die dort erhalten werden, hängen erstens von den Bildungsbedingungen ab, welche durch die endständige Kupferspirale besonders günstig sind, und zweitens von der Dauer der innigen Berührung der Verbrennungsprodukte mit der glühenden Rohrfüllung überhaupt. Diese Dauer hängt aber außer von der Länge und dem Querschnitte des Rohres insbesondere von der Geschwindigkeit der Gasentwicklung ab. Diese ist wieder lediglich durch die absolute Stickstoffmenge bedingt, welche in der zu verbrennenden Substanz in das Rohr eingeführt worden ist, denn die Geschwindigkeit der Gasentwicklung wurde dort nach der Frequenz der aufsteigenden Blasen beurteilt, welche schon von Kohlendioxyd befreit sind. Daraus erklärt sich die eingangs erwähnte, seinerzeit empirisch festgestellte Korrektur von 10 Volumprozenten bei der alten Schnellmethode und die strenge Proportionalität dieser Korrektur für die Stickstoffmengen bei allen untersuchten Körpern und die verschiedensten Mengen derselben bei Einhaltung der damaligen Versuchsbedingungen.

Im voranstehenden wurde schon einmal betont, daß bei der alten Dumasschen Methode sogar im blinden Versuch durch starkes Glühen und entsprechende Steigerung der Blasenfolge, also des „Tempo“, in entsprechend langen Zeiten jede beliebige Gasmenge erhalten werden kann. Die Erklärung, warum trotz prinzipiell ungünstiger Rohrfüllung bei der alten Dumasschen Stickstoffbestimmung doch eine besondere Aufmerksamkeit im allgemeinen befriedigende Stickstoffwerte erhalten wurden, während erst meine geschilderten mikroanalytischen Versuche die prinzipielle Wichtigkeit einer richtigen Rohrfüllung einerseits und der erforderlichen Berührungsdauer der durchströmenden Gase mit dem Rohrinhalte andererseits zutage gefördert haben, scheint mir einzig und allein im Unterschiede des Fassungsraumes des alten Verbrennungsrohres und des mikroanalytischen Verbrennungsrohres gelegen zu sein: Bei der alten Verbrennungsröhre ist eine längere Berührungsdauer der gasförmigen Verbrennungsprodukte mit dem Rohrinhalte ohne weiteres gewährleistet. Dazu kommt aber noch in Betracht, daß nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie die Moleküle eines Gases mit niedrigerem Molekulargewicht eine ungleich raschere Diffusionsgeschwindigkeit besitzen als die Moleküle eines Gases mit höherem Molekulargewicht. Es wird also in unserem Falle das Kohlenoxydgas mit dem Stickstoff zugleich dem Kohlendioxydgas unter allen Umständen vorausziehen können, und wenn die Stromgeschwindigkeit über eine obere Grenze hinausgeht, wird es unvermeidlich sein, daß unverbranntes Kohlenoxydgas entweicht. Es ist nun klar, daß sich diese Erscheinung in dem kurzen mikroanalytischen Verbrennungsrohr von geringem Fassungsraum viel stärker geltend machen muß als in dem langen geräumigen Rohr, wie es bei der Makroanalyse Verwendung findet.

Auf diesen Wegen ist es bis zum Schluß des Jahres 1912 gelungen, alle Umstände, welche das aus einer organischen Substanz durch Verbrennung isolierbare Stickstoffvolumen fehlerhaft zu beeinflussen imstande sind, zu erkennen und zu vermeiden. Durch Anwendung einer die Entstehung fremder Gasbeimengungen sicher vermeidenden Rohrfüllung sowie durch strenge Beachtung der Notwendigkeit einer gewissen minimalen Berührungsdauer der zu verbrennenden Dämpfe organischer Substanzen mit der glühenden Rohrfüllung wurde eine Methode geschaffen, die

außerhalb des Bereiches etwa sich kompensierender Fehler einzig und allein den elementaren Stickstoff aus organischen Substanzen entbindet und zur Messung bringt. Als Beleg dafür dürfte hier vielleicht der Umstand angeführt werden, daß sich seit dem früher genannten Zeitpunkt von mir eine große Reihe von Fachgenossen dieses Verfahren angeeignet und bei den verschiedensten Körperklassen als einwandfrei und befriedigend befunden haben. Als Beweis seiner allgemeinen Anwendbarkeit möge auch der Umstand dienen, daß sich seit Schluß des Jahres 1912 bis zum heutigen Tage trotz tausendfältiger Anwendung bei uns weder der Wunsch, geschweige denn auch nur das geringste Bedürfnis nach einer Abänderung dieses Verfahrens geltend gemacht hat.

Nur Dubsky hat das Bedürfnis empfunden, meinen mühsam erkannten Sicherheitsmaßregeln aus dem Wege zu gehen und zur endständigen Kupferspirale zurückzukehren, um durch Vergrößerung der Substanzmenge eine „vereinfachte oder Halb-Mikro-elementaranalyse“ zu begründen. Über meine ausführlichen Darlegungen glaubt er mit der Frage¹⁾: „Kann man minimale Bläschen zum Schluß der Verbrennung erhalten, falls die reduzierte Spirale die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zerlegt?“ hinwegzukommen. Dabei übersieht er aber, daß die Verhältnisse während der ganzen Verbrennung für das korrekte Ergebnis wichtiger sind als jene am Schluß der Analyse. Ich überlasse es daher gerne geschulten Fachgenossen, darüber zu entscheiden, ob meine Sicherungsvorkehrungen überflüssig sind oder Dubskys Abänderungen nicht etwa einen Rückschritt bedeuten.

A. Schoeller urteilt z. B. folgendermaßen: „Auch bei der Stickstoffbestimmung gilt für die Dubskyschen ‚Vereinfachungen‘: größere Substanzmenge und endständige Kupferspirale das vorhin Gesagte“, ferner: „— — nur scheint es mir zweifelhaft, ob das Arbeiten tatsächlich einfacher und leichter ist als nach den bewährten Preglschen Vorschriften — — —“.

Für die Beschreibung dieses Verfahrens will ich, der Richtung des Kohlendioxydstromes folgend, die einzelnen Erfordernisse besprechen. Demgemäß soll die Entwicklung reinen luftfreien

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1917, Bd. 50, Seite 1710.

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

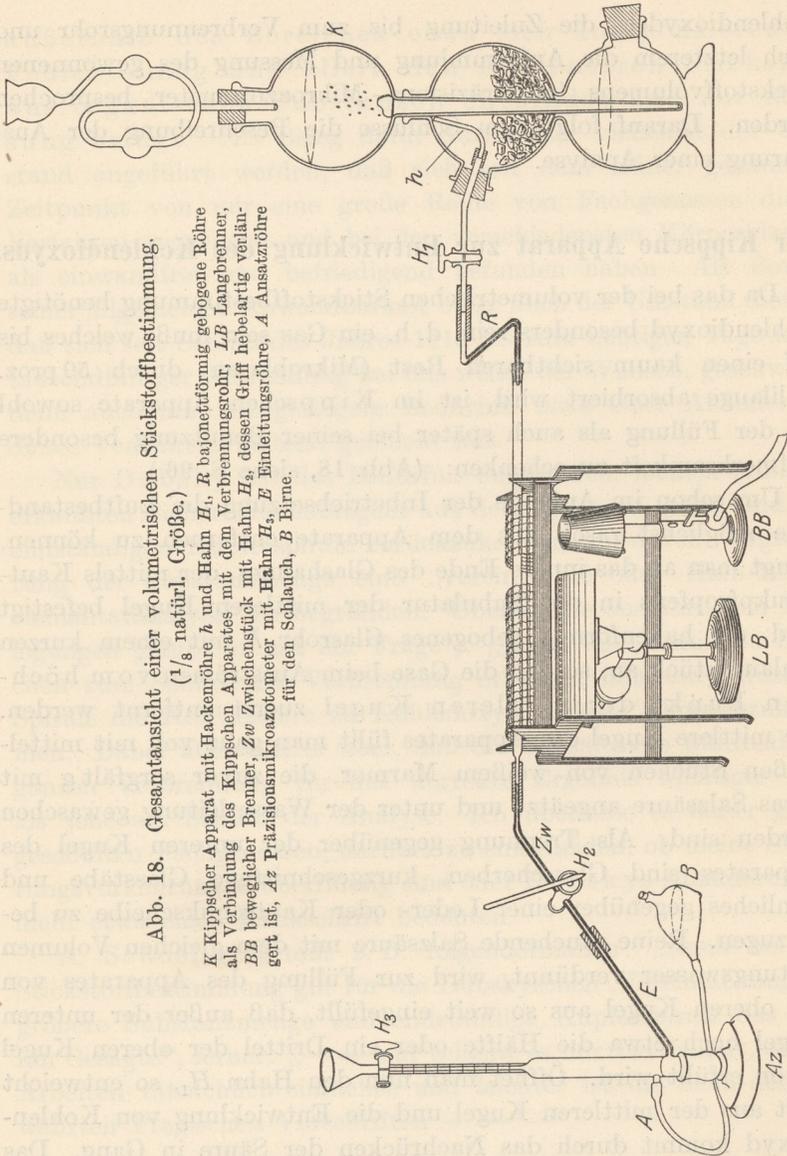


Abb. 18. Gesamtansicht einer volumetrischen Stickstoffbestimmung.

($\frac{1}{8}$ natürl. Größe.)

K Kippscher Apparat mit Hackenröhre *h* und Hahn *H₁*, *R* bajonettförmig gebogene Röhre als Verbindung des Kippschen Apparates mit dem Verbrennungsrohr, *LB* Langbrenner, *BB* beweglicher Brenner, *Zw* Zwischenstück mit Hahn *H₂*, dessen Griff hebelartig verläuft, *Az* Präzisionsmikroazotometer mit Hahn *H₃*, *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.

Über das zu verwendende Kupferoxyd und das reduzierte Kupfer hätte ich auf Grund der Erfahrungen der letzten Jahre folgendes zu berichten: Es ist ganz gleichgültig, ob man drahtförmiges oder feinkörniges Kupferoxyd verwendet, wesentlich ist immer nur, daß die für die Oxydation zur Verfügung stehende Kupferoxydoberfläche möglichst groß ist und daß die einzelnen Stücke, seien sie drahtförmig oder feinkörnig, in ihrer ganzen Masse aus Kupferoxyd bestehen. Daher ist es vollkommen zu verwerfen, durch Glühen von kurzgeschnittenem Kupferdraht sich das Kupferoxyd zur Füllung des Rohres für die Stickstoffbestimmung zu bereiten, denn auch nach längerem Glühen ist nur die äußere Schichte dieser Drahtstücke oxydiert, wenn sie nicht gar bald abfällt und das blanke Kupfer zutage tritt. Während die Beschickung eines Rohres für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mit metallischem Kupfer, etwa kurzgeschnittenem Kupferdraht oder zusammengedrehten Kupferdrahtnetzröllchen, wie ich sie seinerzeit oft verwendete, tadellose Resultate liefert, weil ja solches Füllmaterial beständig im Sauerstoffstrom geglüht wird, ist diese bei der Stickstoffbestimmung unbrauchbar, weil die zu geringe Menge oberflächlichen Kupferoxydes bei Abwesenheit jeglichen Oxydationsmittels durch die brennbaren Dämpfe der zu analysierenden Substanzen bald verbraucht wird und dann zu unrichtigen, weil zu hohen Stickstoffwerten Anlaß gibt.

Ich halte es heute für zweckmäßig, namentlich dort, wo der Bedarf ein größerer ist, sich ein für alle Male eine etwas größere Menge Kupferoxydes, sei es nun drahtförmig oder feinkörnig, im Wasserstoffstrom durch Glühen zu reduzieren. Das Präparat ist unbegrenzt haltbar und wird im Bedarfsfalle zur Füllung des Rohres ohne weiteres benützt.

Es empfiehlt sich, das Rohr mit seiner „bleibenden Füllung“ vor seiner ersten Verwendung in seiner ganzen Ausdehnung einmal im reinen Kohlendioxidstrom auszuglühen und darin erkalten zu lassen. Man läßt es auch bei Nichtgebrauch stets im Verbrennungsgestell liegen und in Verbindung mit dem Kippischen Apparat und mit dem Verbindungsstück zum Azotometer verschlossen unter CO_2 -Druck stehen. Bei Beachtung dieser Vorsicht wird man es erst nach einigen Hunderten von Analysen wieder notwendig haben, die reduzierte Strecke frisch zu reduzieren. Die gefüllte Verbrennungsröhre stets unter CO_2 -Druck

stehen zu lassen, hat den weiteren Vorteil, daß die Luftverdrängung bei der Analyse rascher und vollständiger erfolgt, und ist der Grund, warum ich der Entwicklung des Kohlendioxyds im Kipp-schen Apparat gegenüber der aus Bicarbonat durch Erhitzen unbedingt den Vorzug gebe, abgesehen davon, daß flüchtige Körper beim Darüberleiten von warmer Kohlensäure sehr merkliche Verluste erleiden und daß das Bicarbonatröhrchen noch einen weiteren Brenner erfordert.

Auf die „bleibende Füllung“ folgt die bei jeder Bestimmung neu anzufertigende Füllung, indem man aus dem Vorratsgefäß drahtförmiges Kupferoxyd durch schöpfende Bewegungen mit dem offenen Ende des Verbrennungsrohres in dieses in einer Länge von etwa 90—100 mm einfüllt. Das sorgfältig ausgeglühte drahtförmige Kupferoxyd bewahrt man sich am besten in einem dickwandigen, 30 mm im Durchmesser messenden Reagensglas auf, das mit einem tadellosen Kork verschlossen wird. In einem zweiten solchen Gefäß hält man sich ausgeglühtes feinpulveriges, besser noch schuppiges Kupferoxyd bereit. Von diesem bringt man auf die soeben hergestellte Füllung mit grobem Kupferoxyd eine kleine Menge in der Länge von einigen Millimetern, nur um zu verhindern, daß Teilchen der später einzuführenden Substanz in die grobe Füllung hineinfallen und dort einer vorzeitigen Verbrennung anheimfallen. Die Überführung der abgewogenen Substanz, die sich mit Kupferoxyd bedeckt und innig gemischt im wohlverkorkten „Mischröhrchen“ befindet, erfolgt mit Hilfe eines Einfülltrichters (Abb. 19). Diesen bereitet man sich durch Ausziehen eines gewöhnlichen Reagensglases in seiner Mitte bis auf einen Durchmesser von 5 mm in einer Länge von etwa 60 mm. Durch den auf das Verbrennungsrohr aufgesetzten Fülltrichter läßt man die in dem Mischröhrchen mit feinem Kupferoxyd sorgfältig durchgeschüttelte Substanz in das Verbrennungsrohr hineingleiten, nachdem man dessen Kork unter langsamem Drehen und fortwährendem Klopfen daraus entfernt hat. Dadurch vermeidet man das Haftenbleiben von Substanzteilchen am Kork. Um auch die letzten Reste der Substanz aus dem Mischröhrchen zu entfernen, schöpfe man mit dessen offenem Ende aus dem Vorratsgefäß etwa die Hälfte der früher angewendeten Menge feinen Kupferoxyds,

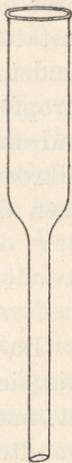


Abb. 19.
Einfüll-
trichter.
($\frac{1}{2}$
natürl.
Größe.)

verschlieÙe es neuerlich mit dem Kork und schüttle heftig, so daß alles etwa noch Anhaftende in innige Mischung gebracht wird. Nach Überführung des Mischröhrcheninhaltes in das Verbrennungsrohr ist dieser Vorgang nochmals zu wiederholen. Nach dem geschilderten Vorgang befindet sich nun im Verbrennungsrohr eine Füllung mit feinem Kupferoxyd in der Länge von insgesamt etwa 40 mm. Nach Entfernung des Fülltrichters bringt man darauf noch eine Schicht von etwa 40—50 mm groben Kupferoxyds. Nachdem die Verbrennungsröhre schnabelwärts mit einer passenden Drahtnetzrolle von etwa 150 mm Länge und an dem Ende ihrer offenen Mündung mit einer solchen von etwa 40 mm ausgestattet worden ist, legt man sie in das Verbrennungsgestell, verbindet ihr offenes Ende mittels eines durchbohrten Kautschukpfropfens mit den Zuleitungsröhren des Kippischen Apparates und ihr Schnabelende mit dem Zwischenstück des Präzisions-Mikroazotometers durch Darüberziehen eines dickwandigen, tadellosen Gummischlauchstückes.

Das Präzisions-Mikroazotometer.

Da das Mikroazotometer in der ursprünglichen Ausführung, wie sie in der öfters genannten ersten Publikation beschrieben ist, mancherlei Mängel und hie und da sogar Fehler gezeigt hat, wandte ich mich an die Firma Wagner & Munz in München, die mir eine sehr sorgfältige Ausführung vermittelte. Als wesentlicher Fortschritt gegenüber der früheren Ausführung ist die Einrichtung der Meßröhre unter dem Hahn H_3 des Azotometers zu bezeichnen. Ihre Dimension ist so gewählt, daß ein Kubikzentimeter einen Raum von 95 bis 105 mm Länge beansprucht. Ein Drittel des Umfanges ihrer Wand trägt einen eingeschmolzenen Mattglasstreifen, über dem als Hintergrund die Ablesungen an der Teilung außerordentlich scharf vorgenommen werden können. Der Nullpunkt der Teilung liegt am Hahn. Sie beginnt mit etwa 0,03—0,05 ccm und setzt sich nach unten bis etwa 1,2 ccm fort. Einige Azotometer sind auch bis 1,5 ccm geteilt worden. Natürlich besitzen diese eine längere Meßröhre und sind infolgedessen weniger handlich. Der Raum zwischen zwei Teilstrichen beträgt ein hundertstel Kubikzentimeter und man kann, namentlich mit Benutzung einer Ableselupe von Köhler-Leipzig.

den zehnten Teil davon, also ein tausendstel Kubikzentimeter = 1 cmm, mit Leichtigkeit abschätzen. Die einzelnen Teilstriche sind auf der Meßröhre derart angebracht, daß sie drei Viertel des Röhrenumfangs umfassen. Diese Einrichtung ermöglicht es, die Ablesung stets ohne parallaktischen Fehler vorzunehmen; denn man muß bei der Ablesung Auge und Lupe so halten, daß die Teilstriche im Bereiche der abgelesenen Strecke mit ihren hinteren Enden zur Deckung kommen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Anfertigung der Teilung. Dabei werden bekannte Quecksilbervolumina, und zwar 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,8, 1,1, 1,2 ccm bei umgekehrtem Azotometer und geschlossenem Hahn in die Meßröhre eingefüllt und die höchste Kuppe des konvexen Quecksilbermeniskus markiert. Dieser Art der Herstellung der Teilung liegt die zwar theoretisch nicht einwandfreie, praktisch aber zulässige Annahme zugrunde, daß der konvexe Quecksilbermeniskus im umgekehrt stehenden Azotometer und der nach oben konkave Meniskus der die Glaswand benetzenden 50 proz. Kalilauge kongruent seien. In der geschilderten Weise wird auf mein Verlangen jedes Instrument im Eichamt an den früher erwähnten Teilstrichen geprüft, gezeichnet und mit Prüfungsschein versehen. Die Technik der Herstellung der Präzisions-Mikroazotometer hat sich bald so vervollkommenet, daß eine große Reihe von Apparaten, wie mir die Durchsicht der entsprechenden Prüfungsscheine ergeben hat, entweder ganz fehlerfrei ist oder höchstens an vereinzelten Stellen Abweichungen von 1—2 cmm zeigt.

Zu diesem Präzisions-Mikroazotometer wird (außer dem Eichschein) ein dazu passender Holzfuß sowie ein Zwischenstück *Zw* mit Hahn H_2 geliefert, welches den Anschluß an den Schnabel des Verbrennungsrohres vermittelt. Von einer Verlegung des Hahnes in das Gaseinleitungsrohr des Azotometers wurde, obwohl damit eine Kautschukverbindung vermieden worden wäre, Abstand genommen, weil der Apparat dann zu zerbrechlich ausgefallen wäre, namentlich, seitdem der Hahn H_2 zum Zwecke leichteren Regulierens einen längeren Hebelarm als Griff erhalten hat.

Vor der Füllung reinigt man das Präzisions-Mikroazotometer durch wiederholtes Ausspülen mit Schwefelchromsäure und Wasser und läßt es umgekehrt hängend abtropfen. Dann erst verbindet man die ebenfalls gewaschene getrocknete Birne *B* durch einen Kautschukschlauch mit dem seitlichen Ansatz des Azotometers.

Es ist empfehlenswert, über den beiden Schlauchenden Ligaturen anzubringen. Von der Birne aus füllt man reines Quecksilber ein, bis dessen Niveau in die Mitte zwischen dem Einleitungsrohr *E* und dem höher gelegenen seitlichen Ansatz für den Schlauch *A* reicht. Vor dem Einfüllen der 50 proz. Kalilauge wird der Hahn *H*₃ sorgfältig mit wenig Vaseline gleitend gemacht. Die Verwendung irgendeines anderen Schmiermittels verbietet sich aus dem Grunde, weil dann nach kurzer Zeit die 50 proz. Kalilauge zu schäumen beginnt. Die Menge der letzteren bemißt man derart, daß bei Vollfüllung des Mikroazotometers gleichzeitig auch etwa ein Drittel der Birne davon erfüllt ist.

Bei Azotometern, die mit tadelloso reinem Quecksilber und reiner 50 proz. Kalilauge frisch gefüllt sind, kommt es im Anfange des Gebrauches vor, daß die aufsteigenden Gasblasen an der Grenze zwischen Quecksilber und Lauge hängenbleiben und erst nach mühsamem Schütteln zum weiteren Aufsteigen veranlaßt werden. Diese Erscheinung hört aber nach den ersten Bestimmungen auf, sobald sich an der erwähnten Trennungsfläche feinsten Kupferoxydstaub angesammelt hat.

Die 50 proz. Kalilauge.

Die Messung kleiner Gasvolumina fordert unbedingt, daß das Niveau der 50 proz. Kalilauge, dessen Stand im Präzisions-Mikroazotometer abgelesen wird, absolut schaumfrei ist. Da auch aus den besten Handelssorten bereitete Laugen diesen Anforderungen nicht entsprechen, war es von Wichtigkeit, ein Verfahren zu finden, nach welchem eine Lauge von den erforderlichen Eigenschaften gewonnen werden kann.

200 g Kaliumhydroxyd in Stangen (von Merck) werden in 200 ccm Wasser zur Lösung gebracht und hierauf 5 g feingepulvertes Baryumhydroxyd zugesetzt. Nach dem Umschütteln läßt man $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, um die Hauptmenge des ausgeschiedenen Baryumcarbonates sich absetzen zu lassen, und saugt hierauf auf einer Nutsche ab, deren Siebplatte man mit Gooch-Tiegel-Asbest gedeckt hat, indem man die zuerst abgelaufenen Portionen so lange wieder aufgießt, bis man ein vollkommen wasserklares Filtrat erhält. Die so erhaltene Kalilauge wird in Flaschen aufbewahrt, die mit Gummistopfen verschlossen sind. Ebenso gut

gelingt es, das Schäumen der Kalilauge durch Zusatz von Baryumchlorid zu beseitigen, wie ich das schon in meiner ersten Veröffentlichung mitgeteilt habe. Ich gebe gegenwärtig der Behandlung mit Baryumhydroxyd den Vorzug, weil dabei eine halogenfreie Lauge erhalten wird.

Vorbereitung der Substanz

für die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung.

Das Abwägen der Substanz für die Stickstoffbestimmung nimmt man am besten in Wägeröhrchen (Abb. 20 a u. b) vor, die man sich vor der Flamme aus Reagenzgläsern zieht. Sie haben eine Länge von 30—35 mm und verlaufen etwas konisch. Ihr offenes Ende hat einen Durchmesser von etwa 4 mm, das geschlossene einen solchen von etwa 2—3 mm. Für hygroskopische Körper bereitet man sich aus dem benachbarten Stück der gezogenen Kapillare einen in die konische Mündung des Wägegläschens passenden Stopfen, der einerseits abgeschmolzen, andererseits zu einem dünnen Griff ausgezogen ist. Um das Röhrchen ohne wesentliches Erwärmen anfassen zu können, steckt man es in eine Spirale von dünnem Aluminiumdraht, deren freies, seitlich vorragendes Ende zu einer größeren Öse als Griff umgebogen ist. Am besten fertigt man sich diesen Griff in der Weise an, daß man dünnen Aluminiumdraht 2—3 mal um einen etwa 2 mm dicken Glasstab so wickelt, daß seine ungleichen Enden nach der letzten Überkreuzung einen rechten Winkel bilden. In einer Entfernung von etwa 4 mm biegt man den längeren Schenkel rechtwinkelig nach aufwärts. Die Länge des kürzeren Schenkels und die Umbiegungsstelle sind so gewählt, daß das durch die dreifache Öse gesteckte Wägeröhrchen nur mit drei Punkten, dem zugeschmolzenen Ende, der Spitze des kürzeren und der Umbiegungsstelle des längeren Drahtschenkels auf der Unterlage aufruhet.

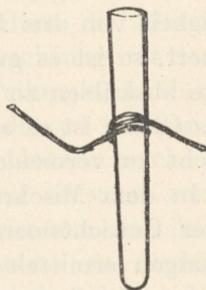


Abb. 20 a.
Wäge-
röhrchen.

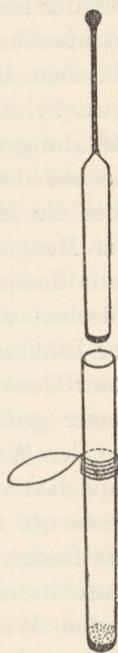


Abb. 20 b.
Wägegläschen
mit Glaspfropf
und Aluminiumgriff. (Natürl. Größe.)

Es ist gut, sich ein für allemal das Gewicht dieses Wägeröhrchens zu notieren, um dann schätzungsweise die Menge der eingefüllten Substanz an der Wage sofort beurteilen zu können. In der Regel wägt man für eine Stickstoffbestimmung etwa 2 bis 4 mg ab. Es sei aber hier gleich betont, daß man mit noch weit kleineren Mengen vollkommen exakte Resultate zu erhalten vermag. Die geringste Menge, die von mir verwendet worden ist, war 0,8 mg Veronal, mit einem vollkommen richtigen Resultat. Man wägt das mit der Substanz gefüllte Röhrchen mit einer Genauigkeit von 3 Dezimalen, entfernt es von der Wage mit der linken Hand, die es mit zwei Fingern am Griffe faßt, um es dann mit der rechten, die mit einem reinen Gazeläppchen geschützt ist, anzufassen. Nun erfolgt das Abfüllen der Substanz aus dem Wägegläschen in das „Mischröhrchen“, ein kleines Reagensglas von etwa 70 mm Länge und 10 mm Durchmesser, das schräg mit der Mündung nach oben von der Linken gehalten wird, während die Rechte das mit dem Gazeläppchen gehaltene Wägegläschen so über die Horizontale neigt, daß dessen Mündung in die Mündung des Reagensgläschens hineinragt. Durch sanftes Klopfen führt man dessen Inhalt in das Reagensglas über, bringt das Wägegläschen wieder in die Vertikale und, es am Griffe fassend, mit der Linken auf die Wage, worauf die zweite Wägung wieder mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen erfolgt. Hat das Umfüllen länger gedauert, so ist es gut, das Wägegläschen einige Minuten auf der Wage auskühlen zu lassen; denn bei der großen Wärmekapazität des Glases ist es auch trotz des schützenden Gazeläppchens oft nicht zu vermeiden, daß eine Erwärmung des Glases stattfindet. In dem Mischröhrchen befindet sich nun die Substanz in einer Gewichtsmenge, welche durch die Differenz der beiden Wägungen ermittelt ist. Hierauf wird der Körper mit fein gepulvertem Kupferoxyd bis etwa zu einer Höhe von 10 mm bedeckt und dann das Röhrchen mit einem porenlosen, allseits genau schließenden Kork verschlossen und geschüttelt. Schon hier sei bemerkt, daß diese Mischröhrchen nie außer mit feinem Kupferoxyd ausgewaschen werden, daß sie also nach richtiger erfolgter Verwendung sofort wieder für die nächste Bestimmung zu gebrauchen sind.

Hinzufügen möchte ich noch, daß man, um richtige Werte zu erhalten, nicht schmelzende, sehr schwer verbrennliche Körper

für die Analyse zuvor fein pulvern und mit viel feinem Kupferoxyd mischen muß, wenn man es nicht vorzieht, sich der später zu beschreibenden Methode der Verbrennung mit Kaliumchlorat zu bedienen.

Die Ausführung der Verbrennung

der eingefüllten Substanz wird damit eingeleitet, daß man die Hahnspindel Abb. 17, H_2 aus dem Verbindungsstück zwischen Schnabel und Azotometer entfernt und den Kohlendioxydstrom einige Minuten durch das Rohr hindurchstreichen läßt. Gleichzeitig beginnt man den mit der langen Drahtnetzrolle umwickelten vorderen Teil des Verbrennungsrohres vorsichtig mit kleinen Flammen des Langbrenners zu erhitzen und steigert die Temperatur bis zur deutlichen Rotglut. Unter der Voraussetzung, daß der Kippische Apparat tadellos vorbehandelt ist, wird man jetzt schon bei der ersten Prüfung des durchstreichenden Gases nach 2 Minuten kleinste Blasen (Mikroblasen) erhalten. Zu diesem Zwecke führt man die Hahnspindel H_2 wieder ein und stellt sie so, daß alle Sekunden etwa 1 oder 2 Blasen durchstreichen. Durch Heben der Birne B bis über die Höhe des offenen Azotometerhahnes H_3 füllt man diese bis in den Trichter mit Lauge und schließt den Hahn. Bei gesenkter Birne steigen dann die Blasen der Reihe nach auf und zeigen auch bei der Betrachtung mit der Lupe einen Durchmesser, der $0 \cdot 2$ Teilstriche der Teilung nicht übersteigen darf.

Längeres Durchleiten von Kohlendioxyd hat gar keinen Vorteil und verbietet sich sogar bei Substanzen, welche in irgendwie nennenswerterweise flüchtig sind, weil es sonst zur vorzeitigen Verbrennung der dampfförmig mitgerissenen Anteile kommt und die schließlich erhaltenen Stickstoffwerte zu niedrig ausfallen. Solche Beobachtungen konnten wir wiederholt bei der Stickstoffbestimmung im Nitrosodimethylanilin und in Dinitro-Trichlorbenzol machen. In diesen Präparaten wurden erst dann regelmäßig korrekte Werte erhalten, als die Entlüftung des Rohres im Kohlendioxydstrom nicht länger andauern gelassen wurde, als bis die erforderliche Kleinheit der aufsteigenden Blasen eben schon erreicht war.

Als ein Kennzeichen einwandfreier Mikroblasen mag außer der messenden Betrachtung unter der Lupe auch die Eigenschaft

derselben verwertet werden, daß sie infolge ihres weit langsameren Aufsteigens im Vergleiche zu größeren Blasen einander im Meßbereich des Azotometers einholen und sich in kurzen Abständen voneinander zeilenweise langsam erheben, eine Eigentümlichkeit, die der Erfahrene mit unbewaffnetem Auge zu ihrer Beurteilung verwendet.

Hat man sich in dieser Weise die Überzeugung verschafft, daß die Röhre und das angewendete Gas frei von Luftbestandteilen sind, so schließt man den Hahn des Kippschen Apparates H_1 und stellt den Hahn des Zwischenstückes H_2 auf volle Öffnung. Das kleine Drahtnetzröllchen bringt man an die Stelle, wo der leergebliebene Teil des Rohres an die Füllung mit drahtförmigem Kupferoxyd angrenzt, und stellt den beweglichen Bunsenbrenner so darunter, daß der von dem kurzen Röllchen geschützte Rohraanteil in den Bereich der voll aufgedrehten, eben entleuchteten Flamme hineinragt. Wegen des leichten Flackerns solcher Flammen ist dieser bewegliche Brenner stets mit Schornstein zu benutzen. Die beginnende Erhitzung gibt sich sofort in einem neuerlichen Aufsteigen von Gasblasen im Azotometer kund und erlahmt nach einiger Zeit, wenn die Stellung des Brenners nicht geändert worden ist. Diesen Zeitpunkt benutzt man, um bei hochgehobener Birne B den oberen Hahn des Azotometers H_3 nochmals zu öffnen, wobei durch die aufsteigenden Mikroblasen mitgerissene Trübungen der Kalilauge endgültig entfernt werden. Nach Schließen des Hahnes und Hinlegen der Birne B auf die Tischplatte verschiebt man den beweglichen Brenner $B B$ um ein kleines Stück in der Richtung gegen die Füllung mit feinem Kupferoxyd und beläßt ihn an dieser Stelle so lange, bis die Blasenentwicklung zu erlahmen beginnt. Erst dann rückt man mit Röllchen und Brenner wieder vor und achtet stets darauf, daß die in das Azotometer eintretenden Blasen niemals rascher als höchstens eine in zwei Sekunden aufsteigen. Ein Fehler gegen das Erfordernis, daß diese maximale Frequenz nicht überschritten werden darf, wird unter allen Umständen dann leicht zu vermeiden sein, wenn erstens im Bereiche der Substanzfüllung das Vorrücken mit dem Brenner niemals um mehr als um wenige Millimeter vorgenommen wird und zweitens, wenn dieses Vorrücken immer erst dann erfolgt, wenn die Frequenz der aufsteigenden Blasen schon weit unter das höchst zulässige Maß gesunken ist. Ist in der ge-

schilderten Weise der ganze Bereich der Substanzfüllung schon im Glühen gewesen und beginnt bei weiteren Vorrückungen mit dem beweglichen Brenner die Blasenfrequenz abzunehmen, so kann man den beweglichen Brenner um größere Streckenbeträge verschieben, bis er endlich unmittelbar neben den Langbrenner LB zu stehen kommt.

Jetzt schließt man den Hahn des Zwischenstückes H_2 , indem man zur Sicherheit dessen Spindel sanft in denselben hineinrückt, öffnet anderseits den Hahn H_1 am Kippschen Apparat und stellt hernach den Hahn des Zwischenstückes H_2 , wobei man sich mit Vorteil des langen Hebelarmes am Griffe der Spindel bedient, mit größter Vorsicht so ein, daß höchstens eine Blase in zwei Sekunden und niemals mehr, eher weniger, hindurchstreichen kann. Wesentlich erleichtert man sich diese Einstellung, wenn man mit einem Glasmesser seichte Rillen in die Hahnspindel einritz, die von den beiden Enden der Bohrung etwa 4 mm weit in die Peripherie reichen. Man hat dann allerdings darauf zu achten, daß zum Schmieren des Hahnes möglichst wenig Hahnseife verwendet wird, um diese Rillen nicht zu verlegen und nach mehreren Verbrennungen, namentlich wasserstoffreicher Verbindungen, ist das ganze Zwischenstück samt Hahn zu reinigen, mit Alkohol durchzuspülen und an der Pumpe zu trocknen, um einer Verlegung der Rillen durch das bei der Verbrennung entstandene Wasser vorzubeugen. Dieses Einstellen des Hahnes ist vielleicht die einzige Leistung, die bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung etwas Übung erfordert, denn sie ist so vorzunehmen, daß auch nicht während der Dauer weniger Sekunden ein Vorstoß gegen die früher genannte Stromgeschwindigkeitsregel vorkommt. In einem solchen Falle ist zu befürchten, daß man etwas höhere Stickstoffwerte erhält, als die Theorie sie fordert. Die Zeit dieser Austreibungsperiode verwendet man dazu, um nochmals das ganze Rohr mit dem beweglichen Brenner durchzuglühen. Dabei ist es selbstverständlich hinreichend, dem Brenner innerhalb der durchzuglühenden Strecke von der der Eintrittsstelle des Kohlendioxidstromes nähergelegenen Füllung angefangen bis zum Langbrenner etwa vier verschiedene Stellungen zu geben.

Nach wenigen Minuten wird man merken, daß die in das Azotometer eintretenden Gasblasen plötzlich kleiner zu werden be-

ginnen und dann allmählich wieder jene Kleinheit erreichen, die wir zu Beginn des Versuches schon als „Mikroblasen“ angesprochen haben. Es ist völlig gleichgültig, ob man, wenn dieser Zustand eingetreten ist, den Versuch sofort oder erst nach einigen Minuten beendigt, denn das Volumen der Mikroblasen ist, wie die Rechnung gezeigt hat, so gering, daß auch bei längerer Austreibungsdauer kein das Resultat fehlerhaft beeinflussendes Gasvolumen auf diesem Wege in das Azotometer eintritt.

Seit Beginn der Verbrennung sind etwa 20—25 Minuten verflossen; um die Analyse nun zu beenden, schließt man den Hahn H_2 des Zwischenstückes, hebt zur Vorsicht die Birne um einige Zentimeter über Tischplattenhöhe (wir nehmen sie stets in die Hand, welche den Unterteil des Azotometers festhält), um das Eindringen von Luft in das Azotometer zu verhindern, und zieht mit der andern Hand die Kautschukverbindung des Zwischenstückes vom Einleitungsrohr des Azotometers ab. Das derart abgenommene Azotometer stellt man beiseite und bringt seinen Gasinhalt dadurch annähernd unter Atmosphärendruck, daß man die Birne am besten auf die Platte eines in der Nähe befindlichen Regales stellt. Auf dieses kann man sehr bequem ein Thermometer horizontal so hinlegen, daß seine Quecksilberkugel den mit Gas gefüllten Teil der Meßröhre des Azotometers berührt.

Nach 10—15 Minuten ist der Temperatúrausgleich endgültig und man schreitet zur Ablesung der Temperatur (mit einer Genauigkeit von höchstens $0,5^\circ$) und des Gasvolumens am Azotometer. Zu diesem Zwecke schiebt man die Lupe annähernd in die Höhe des Kalilaugemeniscus, erfaßt das Azotometer am Trichter mit der rechten Hand, während die linke die Birne mit ihrem Niveau in die Höhe des Meniscus bringt und hebt beides so weit, daß man am vertikal freihängenden Azotometer die Ablesung mit der Lupe vornehmen kann. Manchem wird es vielleicht leichter fallen, die Ablesung so vorzunehmen, daß das Azotometer mit seinem Holzfuß auf dem Tische stehenbleibt. Bei der Ablesung ist zu beachten, daß man zum Zwecke der Vermeidung der Parallaxe erst dann abliest, wenn die Lupe jene Stellung erhalten hat, bei der sich die dem Meniscus benachbarten Teilstriche mit ihren hinteren linksseitigen Enden decken, ferner, daß der tiefste Punkt des Flüssigkeitsmeniscus in seiner Lage

gegenüber den Skalenteilstrichen noch durch Schätzung von Zehnteln von Skalenintervallen festgestellt wird, d. h. die Ablesung hat mit der Genauigkeit von 0,001 ccm zu erfolgen. Endlich vermeide man es, während der Ablesung die Meßröhre anzugreifen oder gar einer Lichtquelle zu nahe zu kommen, denn die Erwärmung kann schon in verhältnismäßig kurzer Zeit zur Ausdehnung des Gases führen.

An dieser Stelle sei noch hervorgehoben, daß es manchmal nach oftmaligem Gebrauche zum Durchsickern von Kalilauge durch den geschlossenen Azotometerhahn (wegen mangelhaften Schmierens desselben mit Vaseline) in den obersten Anteil der Meßröhre kommt. Dort wird die Lauge festgehalten und die Ablesung ergibt infolgedessen ein sogar um mehrere hundertstel Kubikzentimeter fälschlich zu hohes Resultat. Durch Hochhalten der Birne über das Niveau der Lauge im Trichter und vorsichtiges Öffnen des Hahnes gelingt es, die eingetretene Lauge ohne den geringsten Gasverlust wieder in den Trichter zu drücken.

Der Anfänger verabsäume es nicht, bei einigen Analysen, um sich von der Konstanz der Ergebnisse zu überzeugen, das einmal schon abgelesene Gasvolumen nach Ablauf von mehreren Stunden oder nach Ablauf einer Nacht wieder abzulesen und unter den geänderten Druck- und Temperaturverhältnissen die Berechnung des Stickstoffgehaltes vorzunehmen. Er wird erstaunt sein zu sehen, daß das Resultat in allen Fällen bis auf einige hundertstel Prozent das gleiche sein wird.

Für die Berechnung des Stickstoffgehaltes müssen mit Rücksicht auf die raumbeschränkende Wirkung der 50 proz. Kalilauge, wie das früher schon auseinander gesetzt wurde, 2 Volumprocente des abgelesenen Gasvolumens in Abzug gebracht werden. Man geht zu diesem Zwecke am einfachsten so vor, daß man unter das notierte abgelesene Gasvolumen den mit 2 multiplizierten Wert desselben um zwei Stellenwerte nach rechts verschoben darunter schreibt und die Differenz mit einer Genauigkeit von drei Dezimalstellen ermittelt. Dabei sind die bei abgekürztem Rechnungsverfahren geltenden Korrekturregeln zu beachten. Die so ermittelte Differenz stellt das wahre gefundene Stickstoffvolumen dar.

Ein Beispiel soll dies erläutern:

2,280 mg Nitrobenzol lieferten bei $b = 712$ mm, $t = 22^\circ$ ein	
abgelesenes Stickstoffvolumen von 0,246 ccm	
2% davon	0,00492
Wahres Stickstoffvolumen	0,24108 ccm N_2

Dasselbe auf drei Dezimalen abgekürzt 0,241 ccm N_2 .

Hier mag auch die von uns stets geübte Form der Mitteilung von Stickstoffbestimmungen am vorstehenden Beispiel gezeigt werden:

$$2,280 \text{ mg (712 mm, } 22^\circ) : 0,241 \text{ ccm N} = 11,46\% \text{ N gef.}$$

$$= 11,41\% \text{ N ber.}$$

In seltenen Fällen begegnet man Körpern, die beim Erhitzen mit Kupferoxyd im Kohlendioxidstrom eine fast unverbrennliche stickstoffhaltige Kohle abscheiden. Nach vielfältigen Versuchen unter Anlehnung an die schon bekannten Erfahrungen bei der Makroanalyse wurde schließlich ein Verfahren gefunden, nach dem es völlig mühelos gelingt, bei der Stickstoffbestimmung in diesen Körpern korrekte Resultate zu erzielen. Es besteht darin, daß man zu der in das Mischröhrchen gebrachten, auf die dritte Dezimale genau abgewogenen organischen Substanz zwei oder drei kleine Messerspitzen feinst gepulverten Kaliumchlorates und dann wie gewöhnlich feines Kupferoxyd in der erforderlichen Menge zufügt und mischt. Die Füllung des Rohres und die nachfolgende Verbrennung erfolgen dann genau so wie sonst. Unter der Einwirkung des sich entwickelnden Sauerstoffes verbrennt die schwer verbrennliche Stickstoffkohle vollständig, und dabei wird auch jene Stickstoffmenge in Freiheit gesetzt und gemessen, die sonst, also ohne Anwendung von Kaliumchlorat, einen steten Fehlbetrag im Resultat bedingt. Der Umstand, daß an der heißesten Stelle des Rohres eine große Menge metallischen Kupfers vorliegt, ist eine sichere Gewähr gegen das Hineingelangen von Sauerstoff in das Azotometer, weil das glühende Kupfer, vorausgesetzt daß die Stromgeschwindigkeitsregel streng beachtet wird, eine unüberschreitbare Grenze für den Sauerstoff bildet.

Auch die volumetrische Bestimmung des Stickstoffes in Flüssigkeiten gestaltet sich bei höchster Genauigkeit in der Mikroanalyse vielleicht sogar leichter als in der Makroanalyse.

Zu diesem Zwecke wägt man sich nach dem Verfahren, das für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Flüssigkeiten schon ausführlich dargelegt worden ist, die erforderliche Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit in einer ebenfalls mit einer winzigen Menge von Kaliumchlorat ausgestatteten und schließlich zugeschmolzenen Kapillare ab. Die Füllung des Verbrennungsrohres erfolgt genau so wie sonst bei Stickstoffbestimmungen, nur mit dem Unterschiede, daß an die Stelle, wo sich sonst die mit feinem Kupferoxyd gemischte Substanz im Rohre befindet, ein zylindrisches, frisch oxydiertes Kupferdrahtnetzröllchen von etwa 40 mm Länge und 5 mm Durchmesser als schützender Träger der Kapillare zu liegen kommt. In dieses Röllchen schiebt man die knapp zuvor ihres Griffes und ihrer Spitze durch Abbrechen beraubte Kapillare ein und läßt beides, mit der Spitze der Kapillare voraus, in das Rohr hineingleiten. Darauf wird wie gewöhnlich noch eine Schicht von grobem Kupferoxyd rasch aufgefüllt. Die Verbrennung erfolgt wie sonst. Die Resultate sind geradezu theoretisch.

V. Die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl in kleinen Substanzmengen (Mikro-Kjeldahl).

Das Abwägen fester Substanzen (3—5 mg) für diese Bestimmung erfolgt, wie für die Ausführung des Mikro-Dumas, in Wägegäschchen, aus denen sie in das Verbrennungskölbchen eingebracht und nach Zufügen von etwa 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von einer Messerspitze Kaliumsulfat und ebensoviel Kupfersulfat¹⁾ über kleiner Flamme erhitzt werden. In der Regel geht die Zersetzung in überraschend kurzer Zeit vonstatten. Wie bekannt, ist es auch oft geradezu notwendig, um den richtigen Wert zu bekommen, längere Erhitzungsdauer anzuwenden und insbesondere dafür zu sorgen, daß elementarer Kohlenstoff in der Schwefelsäure vorhanden ist, welcher durch Zersetzung der letzteren eine beständige Neubildung von Wasser zu veranlassen hat. Zu diesem Zwecke setzt man, nachdem der Kölbcheninhalt zum erstenmal klar geworden ist, 2—3 Tropfen Alkohol aus einer Spritzflasche zu und erhitzt dann weiter. Die mit diesem

¹⁾ Ivar Bang ging ebenso vor, nur setzte er 2—3 Tropfen einer 5proz. Kupfersulfatlösung vor.