

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 Kippsche 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 Kupfersulfat<sup>1)</sup> 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

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