

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 Wäagegläschen, 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 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 Alkohol eingebrachte Kohlenstoffmenge genügt, um die notwendige Erhitzungsdauer um 5—10 Minuten zu verlängern. Ist nun der Kolbeninhalt völlig klar geworden, so kann man ohne weiteres sofort zum Abdestillieren des gebildeten Ammoniaks schreiten.

Hat man die Zersetzung der organischen Substanz im Destillationskölbchen selbst vorgenommen, so erspart man sich das Überfüllen und Nachspülen. Aus ökonomischen Gründen empfehle ich aber, die Zersetzung in Hartglasprovetten üblicher Dimension vorzunehmen, deren geschlossenes Ende zu einem Kölbchen von etwa 30 mm Durchmesser aufgeblasen ist, und nach beendeter Zersetzung den abgekühlten und mit Wasser verdünnten Inhalt in das Kölbchen des Destillationsapparates überzuspülen, weil

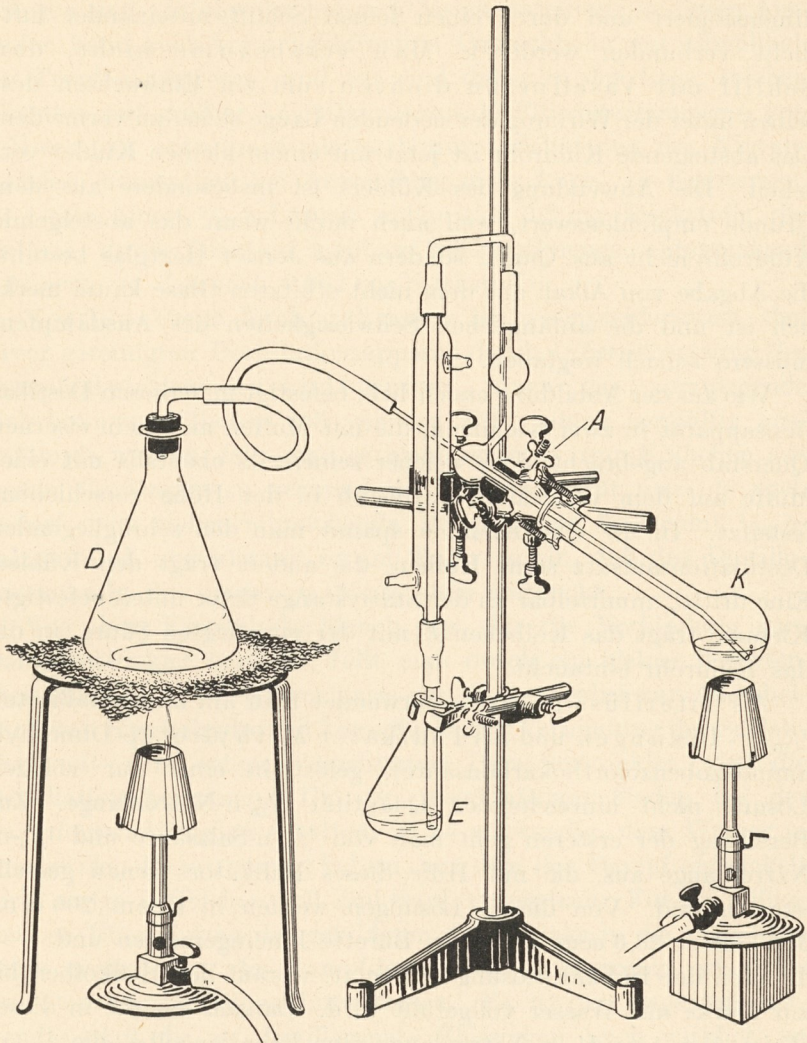


Fig. 20. Mikro-Kjeldahl. ( $\frac{1}{5}$  natürl. Größe.)

*D* Dampfentwickler, *K* Destillationskolben, *A* Destillationsaufsatz, *E* Erlenmayerkölbchen mit der vorgelegten Säure als Vorlage.

dieses seines immerhin wertvollen Schliffes wegen besser vor hoher Erhitzung bewahrt werden soll.

Der Destillationsapparat (Fig. 20) hat gegenüber meinem ursprünglich beschriebenen insofern einige Veränderungen erfahren, als das Destillationskölbchen *D* und sein Aufsatz *A* etwas größer

dimensioniert und durch einen feinen Schliff miteinander luftdicht verbunden werden<sup>1)</sup>. Man verabsäume nicht, den Schliff mit Vaseline zu dichten, um ein Einwachsen desselben unter der Wirkung der siedenden Lauge sicher zu vermeiden. Das absteigende Kühlrohr ist jetzt mit einem kleinen Kühler versehen. Die Anwendung des Kühlers ist insbesondere aus dem Grunde empfehlenswert, weil auch dann, wenn das absteigende Kühlrohr nicht aus Quarz, sondern aus Jenaer Hartglas besteht, die Abgabe von Alkali aus dem nicht erhitzten Glase kaum merklich ist und die anfänglichen Schwierigkeiten des Ausdämpfenmüssens sonach wegfallen.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, befestigt man diesen Destillationsapparat in zwei Klemmen, die mit Muffen an einem eisernen Querstab angebracht sind, welcher seinerseits ebenfalls mit einer Muffe auf dem vertikalen Stativstab in der Höhe verschiebbar festsetzt. In die eine Klemme spannt man den schrägliegenden Destillationsaufsatz samt Kolben, die andere trägt den Kühler. Eine dritte, unmittelbar an der Stativstange tiefer unten befestigte Klemme trägt das Kölbchen *E* mit der vorgelegten Säure, in die das Kühlrohr eintaucht.

Als Titerflüssigkeiten verwendet man am zweckmäßigsten  $\frac{1}{70}$ -n-Lösungen und als Indikator Methylrot (p-Dimethylaminoazobenzolorthokarbonsäure), gelöst in einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Quantität  $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge. Zur Bereitung der ersteren geht man von  $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure und  $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge aus, die mit Hilfe dieses Indikators genau gestellt worden sind. Von diesen Lösungen werden in einem 200 ccm-Meßkolben 28,6 ccm aus einer Bürette hineingemessen und 1—2 Tropfen der Indikatorlösung zugesetzt, worauf der Meßkolben bis zur Marke mit Wasser vollgefüllt wird. Danach hat die in dieser Weise bereitete  $\frac{1}{70}$ -n-Natronlauge eine kanariengelbe, die  $\frac{1}{70}$ -n-Salzsäure eine rosenrote Farbe.

Für die Titration haben sich Quetschhahnbüretten von 10 ccm Fassungsraum, die in Zwanzigstel Kubikzentimeter geteilt sind, vorzüglich bewährt. Als Auslauf finden daran enge Glasröhrchen Verwendung, die auf eine Länge von 5—8 cm zu englumigen Kapillaren von einem äußeren Durchmesser von etwa 1 mm aus-

<sup>1)</sup> Auf Veranlassung von Herrn Eugen Kolisko wird er in dieser Ausführung von der Firma Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 1, angefertigt.

gezogen sind. Infolge der hohen Flüssigkeitsreibung in diesen Ausläufen kann auch bei vollgeöffnetem Quetschhahn nur allmählich ein Tropfen austreten, und wir sind daher in der Lage, solchen Büretten mit größter Leichtigkeit sowohl Flüssigkeitsmengen von 0,01 ccm zu entnehmen als auch durch Schätzung des Niveaustandes, namentlich bei Anwendung einer Lupe, zu bestimmen.

1 ccm einer  $\frac{1}{70}$ -n-Lösung entspricht 0,2 mg Stickstoff; die kleinste, durch Titration meßbare Stickstoffmenge, entsprechend 0,01 ccm, ist demnach 0,002 mg Stickstoff.

Vor längerem Nichtgebrauch ist es empfehlenswert, den zuvor gereinigten Destillationsapparat durch Inbetriebsetzung des Dampfentwicklers auszudämpfen. Auch das vorzulegende Erlenmeyerkölbchen soll vor der Verwendung sorgfältig ausgedämpft werden, falls man es nicht vorzieht, nur Kölbchen aus Jenaer Geräteglas zu verwenden. In dieses mißt man, je nach Bedarf, eine sicher hinreichende Menge (etwa 3—6 ccm)  $\frac{1}{70}$ -n-Salzsäure ab und klemmt es am Stativ so ein, daß das Destillationsrohr in die vorgelegte Säure eben eintaucht.

Von dem Kautschukschlauch aus, der die Verbindung zum Dampfentwickler herstellt, füllt man durch ein kleines Trichterchen soviel 30proz. Natronlauge ein, daß es dabei zur Ausscheidung von Kupferhydroxyd kommt. Durch Verbindung des Schlauches mit dem schon vorgeheizten Dampfentwickler wird die Destillation begonnen. Um ein gleichmäßiges Sieden bei der Dampfentwicklung zu erhalten, ist es notwendig, dem Wasser in dem großen Erlenmeyerkolben, aus dem der Dampf entwickelt wird, einige Löffelchen voll Zinkstaub zuzusetzen. Für die völlige restlose Überführung des gebildeten Ammoniaks in die vorgelegte Säure genügt aber die Dampfdestillation ebensowenig, wie etwa das Durchsaugen eines Luftstromes. Es ist im Gegenteil notwendig, daß die zu destillierende Flüssigkeit auch wirklich im Sieden erhalten wird. Dies erreicht man durch eine unter dem Destillationskölbchen befindliche, kleingedrehte Bunsenflamme. Nach 10—15 Minuten verschiebt man die Vorlage mit dem aufgefangenen Destillat am Stativ soweit nach unten, daß das Destillationsrohr etwa 1 cm über dem Niveau frei endet. In längstens 5 Minuten ist das Rohr durch das nachfließende Destillat völlig ausgewaschen.

Durch Abnahme des Schlauches vom Dampfentwickler unter-

bricht man die Destillation, entfernt beide Brenner, spült das Ende des Destillationsrohres außen mit der Spritzflasche ab und bringt mit einem Glasfaden noch eine kleine Menge unverdünnter Indikatorlösung in die Flüssigkeit. Seit Anwendung des Kühlers bei der Destillation macht sich trotz geringer Empfindlichkeit des angeführten Indikators der Kohlensäuregehalt der Luft nachteilig bemerkbar und macht es erforderlich, das saure Destillat vor Ausführung der Destillation einmal tüchtig aufzukochen.

Bei der Titration der unverbraucht gebliebenen Säure hat man bis zum Eintritt bleibender kanariengelber Färbung zu titrieren. Da dieser Farbenton innerhalb der ersten Minute etwas zurückgeht, hat man Zeit, durch Vergleich der Färbung des Kölbcheninhaltes mit der Färbung der in der Bürette befindlichen kanariengelben  $\frac{1}{70}$ -n-Natronlauge den erreichten Endpunkt sicher zu erkennen. Infolge der Möglichkeit dieses Farbenvergleiches ist die Titration sowohl bei Tageslicht wie bei künstlichem Lichte gleich leicht und genau.

Das Gewicht der gesuchten Stickstoffmenge erhält man in Milligrammen durch Multiplikation der bei der Destillation verbrauchten und mit einer Genauigkeit von 2 Dezimalen angegebenen Menge  $\frac{1}{70}$ -n-Salzsäure mit dem Faktor 0,2.

Für die Bestimmung des Stickstoffes in Flüssigkeiten, z. B. im Harn, habe ich schon in meiner ersten Mitteilung eine Präzisionsauswaschpipette angegeben.

Fig. 21.  
Mikro-  
Aus-  
wasch-  
Pipette.  
( $\frac{1}{2}$   
natürl.  
Größe.)

Die in nebenstehender Abbildung Fig. 21 dargestellte ist in bezug auf Form und Handlichkeit der früheren vorzuziehen. Ihr bauchiger Teil faßt zwischen der Ringmarke und der fein auslaufenden Spitze ein Volumen von 0,15 ccm, welches man noch durch sorgfältiges Auswägen mit Quecksilber unter Berücksichtigung der Temperatur einmal kontrollieren soll. Von einer Flüssigkeit, die mit dieser Pipette abgemessen wird, bleibt natürlich stets ein Anteil infolge der Benetzung ihrer Wand zurück. Daher ist es notwendig, vom erweiterten oberen Ende zuerst durch Nachspülen mit einigen Tropfen Wasser die Hauptmenge dieser zu entfernen; zur Sicherheit läßt man die für die Oxydation erforderliche konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls durch die Pipette laufen, um auch die letzten Anteile der abgemessenen Flüssigkeit daraus völlig zu entfernen.