

129. Einfacher Kohlendioxydentwickler für die Mikrostickstoffbestimmung nach *Dumas*

von M. F. Furter und G. Bussmann.

(9. III. 49.)

Bekanntlich ist reinstes Kohlendioxyd wesentlich für das Gelingen der Mikrostickstoffbestimmung nach *Dumas*. Dass jedoch der von *Pregl* benutzte *Kipp*'sche Apparat¹⁾ keine befriedigende Gasquelle ist, geht allein schon aus den vielen vorgeschlagenen Verbesserungen²⁾ hervor. Sehr reines Gas liefern die mit Kohlensäureschnee beschickten Entwickler, die sich mehrfach im Schrifttum finden³⁾. Sie eignen sich besonders für Serienanalysen. Wo aber nur hie und da Stickstoffbestimmungen ausgeführt werden oder der Kohlensäureschnee schwer zu beschaffen ist, da leistet der im folgenden beschriebene Entwickler gute Dienste. Er ist einfach in Form, Gebrauch und Bedienung, liefert schnell luftfreies Kohlendioxyd und bleibt lange betriebsbereit. Dieser handliche Gasentwickler, der wenig Platz beansprucht, lässt sich auch sonst an Stelle der *Kipp*'schen Apparate verwenden, also zur Entwicklung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff usw. Wo ein grösserer Überdruck erforderlich ist, muss der Zylinder B (vgl. die Zeichnung) entsprechend länger angefertigt werden.

Beschreibung des Entwicklers.

Der Kohlendioxydentwickler, welcher wie der 1921 von *Schoeller*⁴⁾ vorgeschlagene Apparat statt der üblichen kugelförmigen Gefässe zylindrische Teile aufweist, wird aus starkwandigem, gewöhnlichem Glas hergestellt⁵⁾. Form und Grösse gehen aus der Zeichnung hervor. Das Gerät wird am Zylinder A mit einer Stativklammer festgehalten, bei C ruht es auf einem Korkring. Zur Aufnahme des Marmors dient der Zylinder A; über das Rohr am unteren Ende des Zylinders legt man das gelochte Filterplättchen eines *Gooch*-Tiegels, ein Trichterchen oder eine Glasspirale. Die Zylinder B und C nehmen die Säure auf; die verbrauchte chlorcalciumhaltige Säure sammelt sich bei C. Auf die beiden oberen Zylinder setzt man gute, weiche Gummistopfen auf. Das Gas wird durch das dreimal gebogene, mit drei Hahnen versehene Rohr über dem Zylinder A abgeleitet. Der Hahn H 2 erlaubt, das Gas an der obersten Stelle, wo sich die Luftreste sammeln, abzulassen: So erhält man in kurzer Zeit und mühelos luftfreies Kohlendioxyd. Vom Hahn H 2 aus leitet ein Gummischlauch das Kohlendioxyd in den Zylinder B, um die Säure vor

¹⁾ *F. Pregl* und *H. Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, Wien 1947, S. 88.

²⁾ *Z. B.*: *F. Hein*, *Z. angew. Ch.* **40**, 864 (1927); *O. R. Trautz*, *Mikroch.* **9**, 300 (1931); *S. H. Tucker*, *Analyst* **64**, 410 (1939); *E. J. Poth*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **11**, 518 (1939); *W. H. Rauscher*, ebenda **12**, 694 (1940); *H. A. Pagel*, ebenda **16**, 344 (1944).

³⁾ *E. B. Hershberg* und *G. W. Wellwood*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **9**, 303 (1937); *W. Zimmermann*, *Mikroch.* **31**, 42 (1943); *Pregl-Roth*, l. c. S. 92.

⁴⁾ *A. Schoeller*, *Z. angew. Ch.* **34**, 586 (1921).

⁵⁾ Der Apparat kann bei der Firma *Karl Kirchner*, Bern, bezogen werden.

dem Eindringen von Luft zu schützen. Von B aus führt ein zweiter Gummischlauch zu einer Absaugflasche D mit etwas Natronlauge, wo etwa überspritzende Säure sowie die Säuredämpfe unschädlich gemacht werden. Das Glasrohr bei D darf nicht in die Natronlauge tauchen, sondern nur bis dicht an deren Oberfläche führen. Über dem Zylinder B,

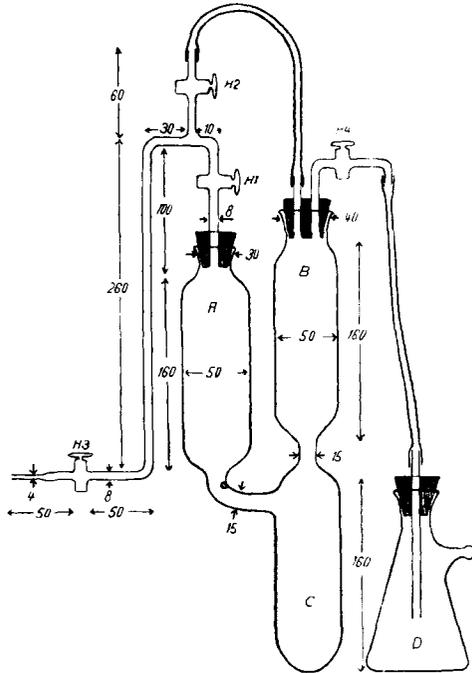


Fig. 1.
Kohlendioxydentwickler (Masse in mm).

vor dem Verbindungsschlauch zur Absaugflasche, bringt man noch einen Glashahn H 4 an. Man kann so bei Nichtgebrauch die Säure von der Luft abschliessen und die Füllung des Entwicklers bleibt lange haltbar. Später genügt Einwerfen eines Marmorstückchens in die Säure und kurzes Entlüften (sehen unten) durch den Hahn H 2, um sofort wieder Mikroblasen zu erhalten.

Bedienung des Kohlensäureentwicklers.

Die Marmorstücke sollen erbsen-, höchstens haselnussgross sein. Vor dem Einfüllen ätzt man sie mit Salzsäure an, dann erhitzt man im siedenden Wasserbad und entfernt an der Wasserstrahlpumpe die Luft aus den Poren. Der luftfreie Marmor lässt sich unter der entstandenen wässrigen Chlorcalciumlösung beliebig lange aufbewahren.

Hat man den Zylinder A mit Marmor beschickt und gut verschlossen, so füllt man die Salzsäure (15—20-proz.) bei B ein und entlüftet sie durch Einwerfen einiger Marmorstückchen. Öffnet man den Hahn H 2 ein klein wenig (Hahn H 1 bleibt während des Betriebs stets offen!), so steigt die Säure bis an den Marmor, wird sogleich durch das Verbindungsrohr zurückgedrängt, steigt wieder hoch und so fort. Nach etwa 5 Minuten schliesst man den Hahn H 2, öffnet noch kurz den Hahn H 3 und lässt den Entwickler etwa 20 Minuten ruhen. Wiederholt man dann das Entlüften durch Einwerfen von Marmorstückchen und Öffnen von Hahn H 2, so wird man meist schon gute Mikroblasen erhalten.

Verbrauchte Säure wird mit einem Heber, der bis auf den Boden des Zylinders C reicht, abgesaugt. Man verdünnt die Hälfte der abgeheberten Flüssigkeit mit rauchender Salzsäure, giesst die Mischung in den Apparat und entlüftet wie oben.

Soll während des Betriebs Marmor nachgefüllt werden, wenn die Säure noch gut ist, so schliesst man den Zylinder B luftdicht ab, was mit Hilfe des Glashahns H 4 und eines Quetschhahns an der Schlauchverbindung nach A leicht zu machen ist. Jetzt kann man den Gummistopfen vom Zylinder A abnehmen und die Marmorstückchen einwerfen, ohne dass die Säure hochsteigt.

Zusammenfassung.

Es wird ein Kohlendioxydentwickler für die Mikrostickstoffbestimmung nach *Dumas* beschrieben, der mit Marmor und Salzsäure beschickt wird. Er ist einfach in Form, Gebrauch und Bedienung, liefert schnell luftfreies Gas und bleibt beliebig lange betriebsbereit. Das Gerät ist auch sonst an Stelle der *Kipp*'schen Apparate verwendbar zur Entwicklung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff usw.

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N.J., USA
und
Chemisches Institut der Universität Zürich,
Mikroanalytisches Laboratorium.

130. Beitrag zur Mikro-*Dumas*-Bestimmung des Stickstoffs in der Ausführungsform von *Zimmermann*

von G. Bussmann.

(9. III. 49.)

Die Stickstoffbestimmung nach *Dumas*, von *F. Pregl* als Mikrobestimmung ausgearbeitet¹⁾, erfreut sich verbreiteter Beliebtheit. Aber obgleich die Apparatur übersichtlich und ihre Bedienung einfach ist, so bestehen doch Fehlerquellen, die zumal dem Anfänger viel Mühe bereiten können. Am bekanntesten sind die Schwierigkeiten, welche die Verbrennungsgeschwindigkeit verursacht. Diese darf nach *Pregl* nicht grösser sein als 2 Blasen in 3 Sekunden, da das Gleichgewicht: $2 \text{ CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ CO}_2$ nach links verschoben wird, wenn die Gase die heisse Verbrennungsschicht zu rasch durchstreichen²⁾. Unter Umständen können aber auch Undichtigkeiten in der Apparatur Fehler verursachen: Während man die Substanz zersetzt, ist nämlich das Verbrennungsrohr gegen den Kohlendioxydentwickler abgeschlossen

¹⁾ *F. Pregl* und *H. Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, Wien, 5. Aufl., 1947, S. 85–106.

²⁾ *F. Boeck* und *K. Beaucourt*, Mikroch. 6, 69–81 (1928); *F. Halla*, Mikroch. 7, 202–207 (1929); *Pregl-Roth*, l. c., 4. Aufl., 1935, S. 84–86.