

sich bei der Verbrennung gebildet hat, und die Kugel der Röhre wird dadurch gesprengt.

Bestimmung des Stickstoffs.

Bei Analysen stickstoffhaltiger Körper wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie in dem Vorhergehenden beschrieben worden, ausgemittelt, und die Bestimmung des Stickstoffs ist alsdann der Gegenstand eines besonderen Versuches, in welchem auf die anderen Bestandtheile keine Rücksicht genommen wird.

Als Regel bei den Stickstoffbestimmungen hat man Folgendes zu beachten: Je inniger und sorgfältiger die Mischung mit Kupferoxyd gemacht ist, und je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto sicherer ist man vor einer Einmischung von Stickoxydgas. Um nur einen Massstab zu geben, wie man zu verfahren hat, soll hier bemerkt werden, dass die Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz doppelt so viel Zeit in Anspruch nimmt, als die Verbrennung einer stickstofffreien erfordert.

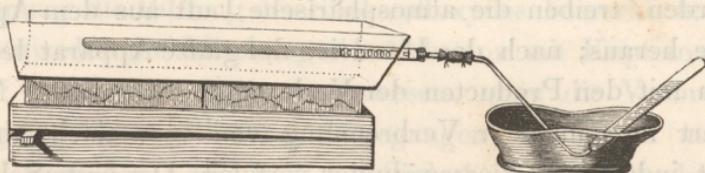
Die Verfahrungsweisen, welche man in der Stickstoffbestimmung zu befolgen hat, sind verschieden und mehr oder weniger einfach, je nach der Quantität des Stickstoffs, welcher in der Substanz enthalten ist.

Jeder Stickstoffbestimmung muss die qualitative Analyse des Gasgemenges vorhergehen, welches sich bei der Verbrennung der Substanz entwickelt; die Kenntniss des relativen Volumenverhältnisses des Stickstoffs und der Kohlensäure reicht in den meisten Fällen hin, um den Stickstoffgehalt darnach zu berechnen, und die Anwendung eines besonderen Verfahrens ist in diesem Falle völlig überflüssig. Der Apparat, welcher dazu dient, ist höchst

einfach, die ganze Operation dauert, mit allen Vorbereitungen, etwa zwei Stunden, und was man dadurch erfährt, bestimmt die Wahl eines anderen Verfahrens oder macht alle folgenden Operationen unnöthig.

Die Substanz wird gewogen oder nicht gewogen, dies ist gleichgültig; jedenfalls wird sie mit 40 bis 50mal mehr Kupferoxyd gemischt, als nöthig ist, um sie vollkommen zu verbrennen. Man bringt die Mischung in die Verbrennungsröhre, Fig. 60, deren halbe Länge sie

Fig. 60.



einnimmt; von den beiden übrig bleibenden Vierteln der Röhrenlänge wird das eine mit Kupferoxyd, das andere mit Kupferdrehspänen bis an die Oeffnung angefüllt, sie wird mit einer Gasentwicklungsröhre verbunden in den Ofen gelegt; diese Gasentwicklungsröhre kann man durch eine Kautschukröhre beweglich machen, ihre Oeffnung reicht in eine Quecksilberwanne, sie ist kaum mit Quecksilber bedeckt.

Man setzt sodann zwischen der Mischung und dem reinen Kupferoxyd einen Schirm auf und bringt sodann das metallische Kupfer und das Kupferoxyd in lebhaftes Glühen; die Oeffnungen in dem Roste unter beiden sind offen, so dass diese Theile der Röhre der stärksten Hitze ausgesetzt sind; hat man zu den Verbrennungsröhren nicht böhmisches Glas genommen, so muss der vordere Theil der Röhre mit einem Kupferblech umgeben und dieses mit Kupferdraht festgebunden werden; wenn dies nicht geschieht, wird dieser Theil der weichen

Röhre durch den Druck, den das Gas durch die Quecksilbersäule erleidet, aufgeblasen und die Röhre bekommt ein Loch.

Sobald Kupferoxyd und Kupferspäne rothglühend sind, setzt man einen zweiten Schirm in der Art auf, dass eine Länge von einem Zoll der Verbrennungsröhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hervorragt; man umgiebt diesen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen. Die Verbrennung der Substanz geht an diesem Theile also zuerst vor sich; die Gase, welche entwickelt werden, treiben die atmosphärische Luft aus dem Apparate heraus; nach der Hand ist der ganze Apparat lediglich mit den Producten der Verbrennung angefüllt. Man fährt nun mit der Verbrennung von vorn nach hinten fort, indem man wie gewöhnlich verfährt. Der erste Schirm wird um $\frac{1}{2}$ Zoll nach dem verschlossenen Ende zu gerückt, dieser Theil mit glühenden Kohlen umgeben u. s. w. Das Gas, was sich von da an entwickelt, wird in graduirten Röhren aufgefangen. Diese Röhren haben einen halben Zoll im Durchmesser; sie müssen etwa 12 bis 15 Zoll lang und ihre Theilung muss übereinstimmend und genau seyn; es ist hierbei gleichgültig, ob die Röhren in Theile von Cubikzollen oder in Cubikcentimeter getheilt sind, oder ob die Theilung ganz willkürlich ist.

Nachdem die erste Röhre mit Gas zu $\frac{3}{4}$ angefüllt ist, zieht man sie aus dem Quecksilber heraus und lässt dieses ausfließen; indem sein Platz von atmosphärischer Luft eingenommen wird, die sich nach einigen Secunden mit dem aufgefangenen Gase mischt, erhält man ein vortreffliches Mittel, um die Reinheit des Gases zu beurtheilen. Enthält es nur $\frac{1}{1000}$ seines Volumens Stickstoffoxydgas, so entstehen die bekannten röthlichen oder rothen Nebel, welche, wenn nur wenig vorhanden ist, eine

gelbe Färbung des Gases bewirken, wenn man durch die ganze Luftsäule der Länge nach hindurchsieht.

Zuweilen entsteht gleich im Anfang Stickstoffoxydgas und gegen die Mitte der Verbrennung hin keines mehr, weil die Oberfläche des Kupferoxyds reducirt und dieses die desoxydirende Wirkung der Kupferdrehspäne unterstützt. Man darf nicht vernachlässigen, die eben angegebene Prüfung des Gases zu Anfang, in der Mitte und gegen das Ende der Verbrennung hin zu wiederholen. Ist während der ganzen Dauer der Verbrennung die Bildung des Stickstoffoxydes bemerklich, so ist entweder die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd nicht innig genug gemacht gewesen, oder die Verbrennung ist zu schnell vor sich gegangen, oder man muss die Länge der Lage von Kupferdrehspänen vermehren.

Es ist nicht der Mühe werth, einen solchen Versuch zu Ende zu führen; er lehrt nichts, begründet falsche Vorstellungen über die Zusammensetzung der Substanz, und lässt nur Zweifel über die Richtigkeit einer folgenden besseren Analyse.

Man hat im Ganzen 6—8 Röhren mit Gas gefüllt,

Fig. 61.



deren Gesamtvolumen etwa 3—600 Cubikcentimeter beträgt. Man hat nun das relative Volumenverhältniss des Stickstoffs und der Kohlensäure zu bestimmen. Man bringt die Röhren, eine

Fig. 62.



nach der anderen, in den Cylinder mit Quecksilber, Fig. 61, welcher nach oben hin sich erweitert, stellt das Quecksilber in der Röhre mit dem äussern ins Niveau und notirt sich das Volumen des Gases.

Vermittelst der Pipette, Fig. 62,

welche mit Kalilauge gefüllt und unten mit Quecksilber gesperrt ist, wird nun in die graduirte Röhre einige Linien hoch von der Lauge eingebracht; gewöhnlich geschieht dies, indem man mit dem geschlossenen Munde an der oberen Oeffnung einen schwachen Luftdruck hervorbringt, nicht stärker als nöthig ist, um die Kalilauge hineinsteigen zu machen.

Wenn die gekrümmte Spitze der Pipette etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll lang ist und über das Quecksilber in dem Innern der Röhre hervorsteht, so hat man nur die graduirte Röhre etwas aus dem Quecksilber in die Höhe zu heben, um die Kalilauge von selbst durch den äusseren Luftdruck in die Röhre steigen zu machen.

Durch vorsichtige Bewegung der graduirten Röhre auf und nieder wird alle vorhandene Kohlensäure schnell absorbirt und es bleibt nichts als Stickgas zurück. Der untere Theil der graduirten Röhren wird hierbei leicht abgestossen und die Röhren zerbrochen; man vermeidet dies gänzlich, wenn der untere Rand der Oeffnung derselben fest an die Wand des Cylinders angedrückt wird.

Das Quecksilber wird inwendig und auswendig ins Niveau gebracht und das Volumen des Gases notirt.

Das Volumen des Gasgemenges betrage in den 6 Röhren 620, nach der Behandlung mit Kalilauge seyen zurückgeblieben im Ganzen 124, es sind mithin verschwunden 496 Kohlensäure; das Volumen des Stickstoffs verhält sich mithin zu dem Volumen der Kohlensäure, wie $124 : 496 = 1 : 4$.

Man kann nun auf verschiedene Weise verfahren, um den Stickstoffgehalt der Materie nach dem ausgemittelten Volumenverhältnisse zu berechnen, vorausgesetzt, die Quantität der Kohlensäure, welche ein gewisses Gewicht der Materie liefert, sey be-

kannt. Entweder verwandelt man die erhaltene Kohlensäure in Volumen und dividirt dieses durch die erhaltene Verhältnisszahl; das Product drückt die entsprechende Menge Stickgas im Volumen aus. Z. B. 0,100 Grm. Caffein liefern bei der Verbrennung, dem Gewicht nach, 0,181 Grm. Kohlensäure. Das Gasgemenge, welches dieser Körper bei der Verbrennung liefert, enthält Stickstoff und Kohlensäure im Volumenverhältniss wie 1 : 4, 1000 Cubikcentimeter Kohlensäure wiegen nun 1,9870 Grm., 0,181 Grm. Kohlensäure entsprechen mithin 91,09 Cubikcentimeter; dividirt man nun diese Zahl durch 4, so erhält man 22,77 Cubikcentimeter. Diese 22,77 Cubikcentimeter berechnet man als Stickstoff; man weiss, dass 1000 Cubikcentimeter 1,26 Grm. wiegen, danach enthalten 100 Thle. Caffein 28,86 Stickstoff und 49,48 Kohlenstoff.

Dieser weitläufigen Berechnung kann man sich überheben, wenn man sich erinnert, dass 1 Volumen Kohlensäure einem Aeq. Kohlenstoff und 1 Vol. Stickgas einem Aeq. Stickstoff entspricht. Da die Menge des Kohlenstoffs und das Volumenverhältniss der Verbrennungsproducte bekannt sind, berechnet man den Stickstoff aus den Atomgewichten.

Nach der Kohlenstoffbestimmung enthält das Caffein 49,48 Proc. Kohlenstoff; Stickstoffgas und Kohlensäure lieferte dieser Körper im Volumenverhältniss wie 1 : 4, er enthält mithin 1 Aeq. Stickstoff auf 4 Aeq. Kohlenstoff.

Auf 4×6 (= 4 Aeq.) Kohlenstoff sind 14 (1 Aeq.) Stickstoff und folglich auf 49,48 Proc. Kohlenstoff

$x = \frac{14 \cdot 49,48}{4 \cdot 6} = 28,86$ Proc. Stickstoff vorhanden, wie die Proportion: $4 \cdot 6 : 49,48 = 14 : x$ zeigt.

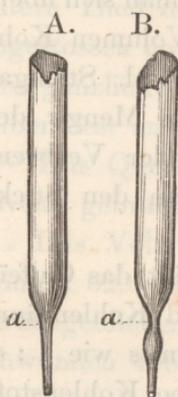
Die beschriebene qualitative Bestimmung gewährt

eine vollkommene Sicherheit und ist scharf und genau für alle stickstoffhaltigen Körper, in denen der Stickstoff sich zum Kohlenstoff in keinem kleineren Verhältniss, als wie 1 : 8 Aeq. befindet.

Bunsen hat die Methode der indirecten Stickstoffbestimmung in einer Weise abgeändert, dass sie weit schärfere Resultate giebt, wogegen freilich der Vortheil der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung zurücktreten musste. Die Verbrennung der stickstoffhaltigen Substanz wird hierbei in einem hermetisch geschlossenen Raume, in einer Atmosphäre von Wasserstoff, mit Kupferoxyd vorgenommen und das hierdurch erhaltene Gasgemenge von Kohlensäure und Stickstoff in einem sorgfältig graduirten Eudiometer analysirt.

Eine gereinigte, etwa $\frac{5}{4}$ Fuss lange, im Lichten

Fig. 63.

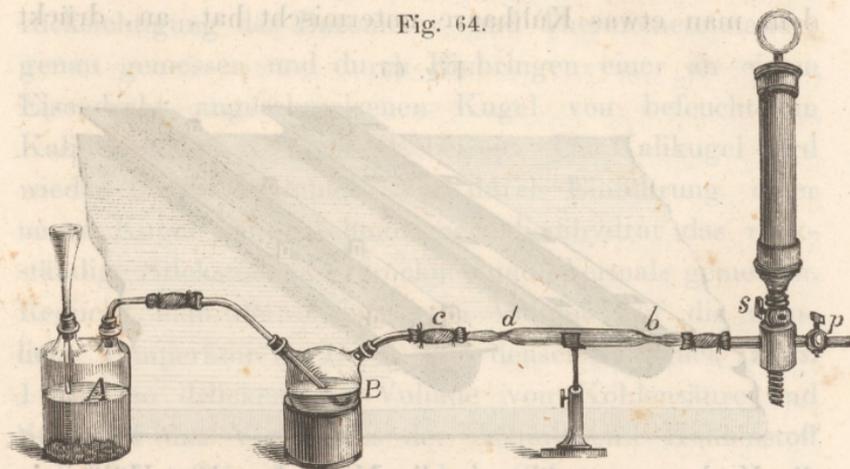


$\frac{3}{4}$ Zoll dicke Röhre von starkem böhmischem Glas wird an einem Ende kegelförmig ausgezogen, wie Fig. 63 A. darstellt, und durch abermaliges Erhitzen bei *a* stark verengt. Man bringt hierauf ein inniges Gemenge von 5 Grm. Kupferoxyd und 3—5 Centigrammen der zu analysirenden Verbindung nebst etwas Kupferdrehspänen in die Röhre und zieht das vordere Ende der Röhre 6—7 Zoll von dem bereits verengten Theile vor der Glasbläserlampe aus und verengt die ausgezogene Stelle wie die erste.

Die Röhre wird hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt, indem ihr eines Ende mit einer Wasserstoffentwicklungsflasche A, Fig. 64, ihr anderes Ende mit einer Handluftpumpe in Verbindung gebracht wird. Das Wasserstoffgas wird in B durch Schwefelsäure getrocknet und

tritt, nachdem es die Verbrennungsröhre passirt hat,

Fig. 64.

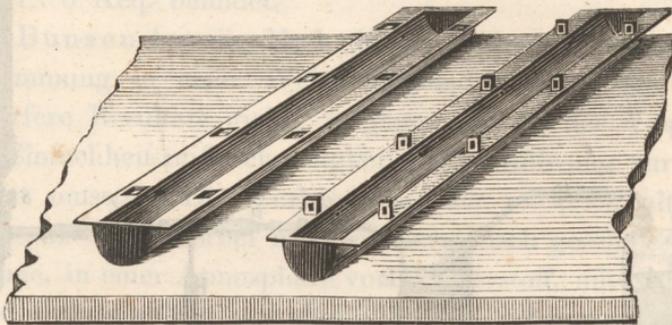


durch den geöffneten Hahn *p* der Luftpumpe aus. Wenn man sicher sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus den Apparaten verdrängt ist, schliesst man den Hahn *p*, öffnet die Entwicklungsflasche *A*, unterbindet das Kautschukrohr *c* fest, bewirkt durch einen Zug der Luftpumpe einen verdünnten Raum und schliesst rasch den Hahn *s* wieder. Die Röhre wird hierauf an den verengten Stellen *d* und *b* mit der Löthrohrflamme zugschmolzen, wobei wegen des luftverdünnten Raums kein Aufblasen zu befürchten ist.

Die Röhre wird nun in Gyps eingeschlossen geglüht, wodurch das sonst unvermeidliche Aufblasen derselben verhindert wird. Die in Fig. 65 (s. f. S.) abgebildete Form ist aus starkem Eisenblech geschmiedet, sie besteht aus zwei genau auf einander passenden Theilen, welche zusammengelegt einen hohlen cylindrischen Raum von 1 Fuss Länge und 2 Zoll Durchmesser umschliessen. Fig. 66 stellt die geschlossene Form dar, deren Hälften durch eiserne Keile fest gegen einander gepresst sind; jeder der beiden Theile ist mehrmals durchlöchert.

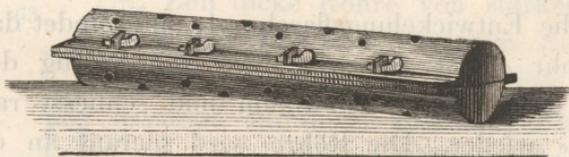
Beide Hälften der Form füllt man mit Gypsbrei, dem man etwas Kuhhaare untermischt hat, an, drückt

Fig. 65.



die Verbrennungsröhre in die Mitte der einen Hälfte ein und legt beide Theile über einander, sobald der Gyps

Fig. 66.



zähe zu werden anfängt. Nachdem der Gyps erhärtet ist, setzt man die Form in einem geeigneten Ofen eine Stunde lang einer dunklen Rothglühhitze aus, lässt sie langsam erkalten und nimmt hierauf die Röhre vorsichtig heraus. Sie muss in Folge des stattgefundenen Erweichens eine matte und blasige Oberfläche besitzen. Zuweilen findet man die Röhre aufgeblasen, was entweder von zu hoher Temperatur oder zu viel Substanz herrührt.

Die Spitze der Röhre bricht man unter Quecksilber in der Weise ab, dass das Gas in einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer aufgefangen wird. Durch einen Tropfen Wasser wird das Gemenge von Kohlensäure und

Stickstoff mit Feuchtigkeit gesättigt, hierauf unter Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes genau gemessen und durch Einbringen einer an einem Eisendraht angeschmolzenen Kugel von befeuchtem Kalihydrat von Kohlensäure befreit. Die Kalikugel wird wieder herausgenommen und durch Einführung einer neuen Kugel von geschmolzenem Kalihydrat das rückständige Stickstoffgas getrocknet und abermals gemessen. Reducirt man die beobachteten Volume auf die nämliche Temperatur (z. B. 0°) und denselben Druck (z. B. 1 M.), so drücken die Volume von Kohlensäure und Stickstoff das Verhältniss der Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff in der untersuchten Substanz aus.

Zur Controle dieses qualitativen Verfahrens kann man den Stickstoff mittelst des folgenden Apparates quantitativ bestimmen.

Er besteht in einem Cylinder mit einem Fuss, Fig. 67,

Fig. 67.

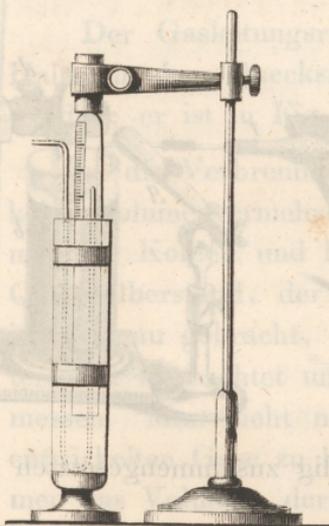
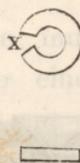


Fig. 68.

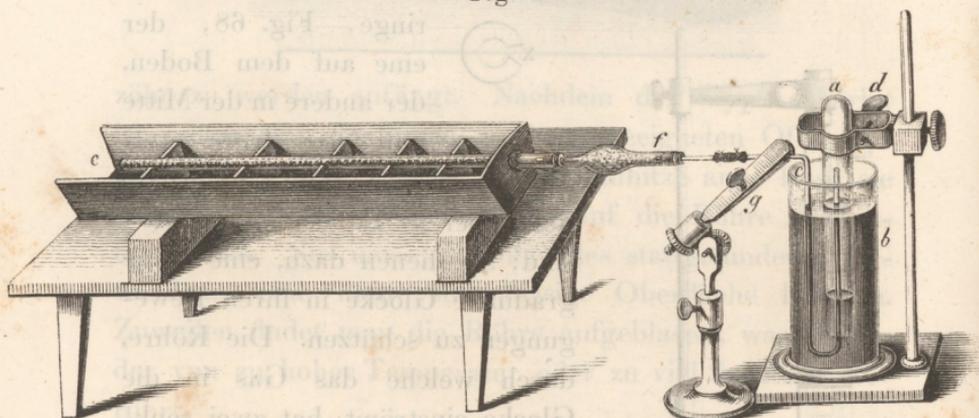


in welchen drei Korkringe, Fig. 68, der eine auf dem Boden, der andere in der Mitte und der dritte etwa zwei Zoll unterhalb des oberen Randes eingekittet sind; sie dienen dazu, eine kleine graduirte Glocke in ihren Bewegungen zu schützen. Die Röhre, durch welche das Gas in die Glocke einströmt, hat zwei senkrechte parallele Schenkel, deren aufsteigender dieselbe Länge wie die Glocke besitzen muss, während der andere ausserhalb der Glocke durch zwei Oeff-

nungen in den Korkringen geht. Die Leitungsröhre wird nun in den Cylinder gebracht, die graduirte Glocke bis auf den Boden aufgesetzt und der Cylinder mit Quecksilber gefüllt. Die Glocke und Leitungsröhre werden beide durch einen Halter in ihrer Stellung so befestigt, dass sie durch das Quecksilber nicht wieder herausgedrückt werden können. Der Arm dieses Halters lässt sich an dem Stabe auf und ab bewegen und kann vermittelst einer Schraube in jeder beliebigen Höhe festgehalten werden. An der Leitungsröhre befestigt man vermittelst eines Kautschukröhrchens eine kurze Röhre; sie hat keinen anderen Zweck, als den Apparat etwas beweglich und weniger zerbrechlich zu machen. Die letztere lässt sich vermittelst eines Korkes mit der Verbrennungsröhre luftdicht verbinden.

Statt der eben beschriebenen Vorrichtung kann man sich auch des Fig. 69 abgebildeten Halters bedienen.

Fig. 69.



Dieselbe Figur zeigt den vollständig zusammengesetzten Apparat.

Die Substanz ist gewogen und auf die bei früheren Operationen beschriebene Weise in die Verbrennungs-

röhre gebracht worden. Ehe man diese Röhre mit glühenden Kohlen umgiebt, versichert man sich, ob alle Verbindungen vollkommen schliessen. Man hebt die Glocke in die Höhe, so dass das Quecksilber inwendig um einen Zoll höher steht, als ausserhalb, und notirt sich seine Stellung; bleibt sie während einer Viertelstunde unverändert, so ist keine Luft an den verschiedenen Verbindungsstellen eingedrungen; man kann sodann die Verbrennung beginnen. Vor derselben wird das Quecksilber in dem Cylinder innerhalb der Glocken mit dem äusseren in's Niveau gebracht, und sowohl das Volumen der in der Glocke befindlichen Luft, als auch ihre Temperatur und der Barometerstand notirt.

Das Gas, was sich während der Verbrennung entwickelt, tritt in die graduirte Glocke und treibt das Quecksilber heraus; indem man aber den hölzernen Arm an dem Stabe aufwärts gleiten lässt, kann man das Quecksilber stets auf seinem ersten Standpunkte erhalten.

Der Gasleitungsröhre muss durch einen zweiten Halter in dem Quecksilber eine feste Stellung gegeben werden; er ist in Fig. 69 mit *g* bezeichnet.

Ist die Verbrennung vollendet, d. h. bemerkt man keine Volumenvermehrung mehr in der Glocke, so entfernt man die Kohlen und lässt den Apparat erkalten. Der Quecksilberstand, der sich beim Erkalten ändert, wird in's Niveau gebracht, die Temperatur und der Barometerstand beobachtet und das erhaltene Gasvolumen gemessen. Man zieht nun, um das wahre Volumen der entwickelten Gase zu haben, von dem ganzen Gasvolumen das Volumen der Luft ab, welches vor der Verbrennung in der Glocke enthalten war, und reducirt es auf 0° und 28'' Barometerstand, vorausgesetzt, dass sich

beide vor und nach dem Versuch nicht geändert haben, in welchem Falle diese Reduction mit jedem besonders vorgenommen werden muss.

Man kennt nun die Summe der Volume des Stickgases und der Kohlensäure von einem bekannten Gewicht der Substanz, man kennt ferner aus der vorhergegangenen Kohlenstoffbestimmung die Menge der Kohlensäure; man berechnet sie auf das nämliche Gewicht in Volumen und zieht dieses, um die Menge des Stickstoffs zu haben, von dem erhaltenen Gasvolumen ab; was übrig bleibt, ist Stickgas, was in Gewicht verwandelt wird. Das Volumen des Stickgases muss zu dem der Kohlensäure in einem einfachen und zwar dem nämlichen Verhältniss stehen, wie in der qualitativen Analyse; weichen beide von einander merklich ab, so ist die Analyse nach der einen oder anderen Methode falsch, sie muss wiederholt werden.

Z. B. 0,100 Grm. Caffein liefern, in diesem Apparate verbrannt, bei 0° und 28" B. 114,06 C. C. Gas. Dieselbe Quantität giebt, auf die gewöhnliche Art verbrannt, 0,181 Grm. Kohlensäure, entsprechend bei 0° und 28" B. 91,09 C. C.; 0,100 Caffein geben also $114,06 - 91,09 = 22,85$ C. C. Stickgas, oder 28,86 Proc.

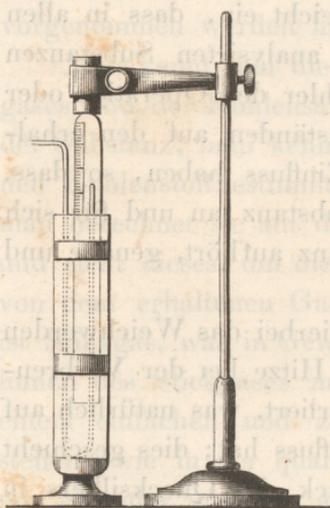
Die Menge der Substanz, welche mit diesem Apparate analysirt werden kann, richtet sich nach dem Rauminhalt der Glocke; man muss für jedes Milligramm Stickstoff und Kohlenstoff zwei Cubikcentimeter Raum in der Glocke rechnen, und ausserdem noch einen Spielraum von 15 — 20 Cubikcentimetern für die Volumensveränderungen vor und nach der Verbrennung lassen. Fasst die Glocke z. B. nur 100 Cubikcentimeter, so lässt sich damit nur das Gas von 60 Milligrm. Caffein und nur von 90 bis 100 Milligrm. Morphin messen, vorausgesetzt,

dass vor der Verbrennung 15 C. C. Luft in der Glocke enthalten waren. Gewöhnlich fassen diese Glocken 200 bis 250 C. C.; aber man sieht leicht ein, dass in allen diesen Fällen die Mengen der analysirten Substanzen sehr klein sind, und dass die Fehler der Operation oder der Beobachtung unter allen Umständen auf den erhaltenen Stickstoff einen grossen Einfluss haben, so dass, wenn der Stickstoffgehalt der Substanz an und für sich sehr klein ist, dieser Apparat ganz aufhört, genaue und zuverlässige Resultate zu geben.

Eine Hauptfehlerquelle ist hierbei das Weichwerden der Röhre durch eine zu grosse Hitze bei der Verbrennung, wodurch sie ihre Form verliert, was natürlich auf das Gasvolumen der Glocke Einfluss hat; dies geschieht besonders leicht, wenn der Druck des Quecksilbers in der Glocke nicht mit Sorgfalt regulirt wird. Es ist zweckmässig, den unteren Theil der Röhre zur Hälfte mit einem dünnen Kupferbleche in Form einer Rinne zu umgeben, was man mit einer Lage feinen Kohlenpulvers bedeckt, um das Anschmelzen zu verhüten. Am besten dient hierzu ein Platinblech von der Länge der Röhre und nicht breiter, als nöthig ist, um sie vor dem Biegen zu schützen.

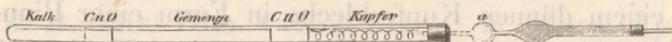
Directe Bestimmung des Stickstoffs. Bei Materien, deren Stickstoffgehalt sehr gering ist, wird die ganze Quantität des bei der Verbrennung gebildeten Stickgases in einer einzigen Operation ausgemittelt. Man bedient sich dazu wieder der Gasglocke, Fig. 70 (s. f. S.), welche man auf folgende Art anwendet. An das verschlossene Ende einer 18 Zoll langen Verbrennungsröhre, Fig. 71 (s. f. S.), bringt man eine Lage von trockenem Kalkhydrat von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge; das Gewicht desselben muss wenigstens 4 bis 5 Grm. betragen. Auf dieses Kalk-

hydrat füllt man 1 Zoll Kupferoxyd, sodann das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd; die anderen Abtheilungen, Fig. 71, bezeichnen das Kupferoxyd, was zum Nachspülen des Gemenges dient; auf dieses kommt reines Kupferoxyd, zuletzt Kupferspäne.



Die Verbrennungsröhre wird mit einer anderen in der Form einer grossen Röhre mit zwei Kugeln verbunden; die Kugel α ist leer, die andere und der daran stossende weitere Theil sind mit trockenem Kalihydrat angefüllt. Durch eine Kautschuk-

Fig. 71.



röhre wird nun diese Vorrichtung, nachdem sie in den Ofen gelegt worden, mit der Gasleitungsröhre und dem Gasometer, Fig. 70, verbunden, und die Verbrennung wie gewöhnlich vorgenommen. Wenn die Absorptionröhre 12 Zoll lang, die Kugel 1 Zoll und die weitere Röhre 4 Linien im Durchmesser hat, so fasst sie etwa 30mal mehr Kali, als zur Absorption aller gebildeten Kohlensäure erforderlich ist. In die graduirte Röhre tritt demnach nur Stickgas.

Wenn zu Ende der Verbrennung das Kalkhydrat in schwaches Glühen gebracht wird, so verwandelt sich das darin enthaltene Wasser in Dampf und treibt alle Kohlensäure vor sich her in die Absorptionröhre. Nach dem Erkalten enthält die Verbrennungsröhre nur Wasserdampf,

der sich verdichtet; geringe Spuren von noch vorhandener Kohlensäure werden von dem ätzenden Kalke aufgenommen.

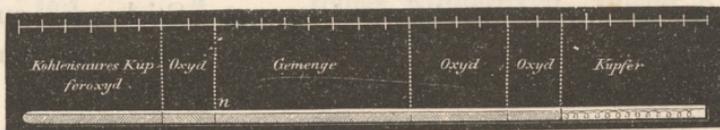
Vor der Verbrennung hatte man in der graduirten Glocke ein bekanntes Volumen Luft; nach derselben hat sich ihr Volumen vergrößert. Diese Zunahme drückt genau die Menge des hinzugekommenen Stickgases aus; sie wird gemessen und nach der Reduction auf 0 und den Normalbarometerstand in Gewicht berechnet.

Dieser Apparat ist mit einem constanten Fehler behaftet, welcher nicht vermieden werden kann; man erhält nämlich stets etwas weniger Stickstoff, was ohne Zweifel daher rührt, dass der Sauerstoff der Luft in der Verbrennungsröhre Antheil an der Verbrennung nimmt. Durch eine Reihe von mit aller Sorgfalt angestellten Analysen stickstoffhaltiger Substanzen von bekannter Zusammensetzung sind die Grenzen dieses Fehlers ausgemittelt worden, und wenn man zu dem erhaltenen Stickstoff Ein Procent hinzurechnet, so drückt die erhaltene Stickstoffmenge genau die Quantität des Stickstoffs in der Substanz aus.

Bei Anwendung des folgenden Apparates fällt der Stickstoffgehalt der Substanz stets etwas zu hoch aus, und zwar beträgt der Ueberschuss von guten Analysen 1 bis $1\frac{1}{2}$ C. C. von dem ganzen erhaltenen Volumen; wenn sich Stickstoffoxyd gebildet hat, ist dieser Fehler grösser. Zwei Analysen eines stickstoffhaltigen Körpers, angestellt nach der so eben beschriebenen Methode und mit dem folgenden Apparate, geben, wenn man das Mittel beider nimmt, den Stickstoffgehalt der Substanz mit aller bis jetzt erreichbaren Genauigkeit. Man wählt eine Verbrennungsröhre von 24 Zoll Länge, bringt in diese eine Lage kohlen-saures Kupferoxyd von 6 Zoll Länge,

von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hinein, füllt auf diese 2 Zoll lang reines Kupferoxyd, sodann das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, dann eine Lage reines Kupferoxyd, zuletzt kommt eine Lage Kupferspäne. In Fig. 72 sind diese Lagen angegeben. Die Verbren-

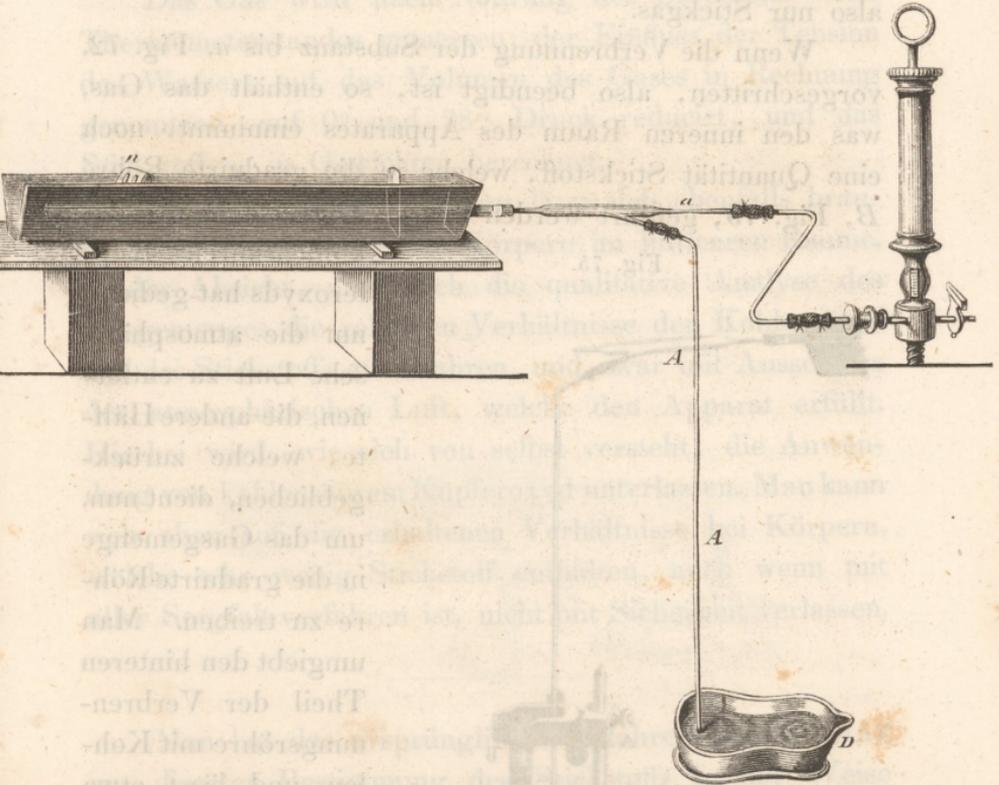
Fig. 72.



nungsröhre wird mit der dreischenkligen Röhre Fig. 73 mittelst eines Korkes verbunden, der Kork wird ausserhalb mit geschmolzenem Siegelack überzogen; der eine Schenkel steht mit der Handluftpumpe, Fig 74, der andere mit einer 30 Zoll langen gebogenen Glasröhre A, welche in eine kleine Wanne D mit Quecksilber taucht, mittelst Kautschukröhren in Verbindung. Die dreischenklige Röhre, Fig. 73, ist bei *a* etwas ausgezogen. Man macht nun den Apparat luftleer, das Quecksilber steigt bis 27 Zoll; bleibt sein Stand nicht unverändert, so schliesst eine der Verbindungen nicht. Man stellt nun einen Schirm über das reine Kupferoxyd bei *n*, Fig. 72, und umgiebt das kohlensaure Kupferoxyd mit 2 bis 3 glühenden Kohlen; es entwickelt sich sogleich reine Kohlensäure, das Quecksilber fällt, sie tritt aus der Oeffnung der Röhre aus. Man macht zum zweiten Male den Apparat luftleer, fährt mit der Entwicklung der Kohlensäure fort und wiederholt dies 4—5 mal, jedenfalls so oft, bis die Gasblasen, die sich aus

der Oeffnung der Röhre *A* entwickelten, bis auf eine kaum bemerkbare Luftblase verschwinden, wenn sie im

Fig. 74.

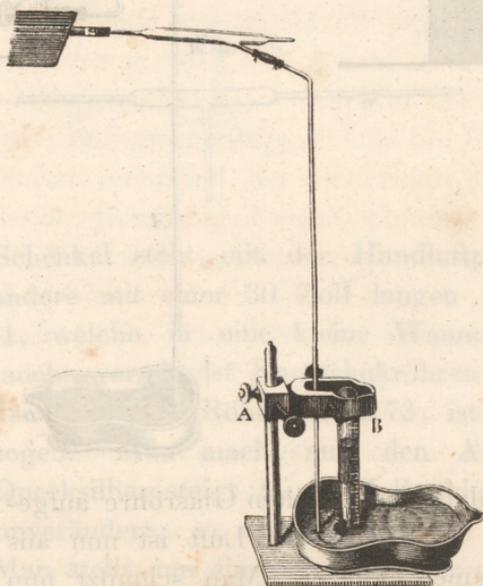


einer kleinen mit Kalilauge angefüllten Glasröhre aufgefangen werden. Alle atmosphärische Luft ist nun aus dem Apparate vollkommen entfernt. Man schmilzt nun den bei α ausgezogenen Theil der dreischenkligen Röhre, Fig. 73, mit einer Spirituslampe ab und entfernt die Sförmige Verbindungsrohre sammt der Luftpumpe; hierauf befestigt man durch den Halter *A*, Fig. 75 (s. f. S.), über der Oeffnung der Gasleitungsrohre eine graduirte Glasröhre von etwa 100 C. C. Inhalt, halb mit Kalilauge, halb mit Quecksilber gefüllt, und schreitet nun zur Ver-

brennung der Substanz, wie früher angeführt; es entwickelt sich Stickstoff und Kohlensäure, welche letztere von dem Kali absorbirt wird; in der Röhre sammelt sich also nur Stickgas.

Wenn die Verbrennung der Substanz bis *n*, Fig. 72, vorgeschritten, also beendigt ist, so enthält das Gas, was den inneren Raum des Apparates einnimmt, noch eine Quantität Stickstoff, welche in die graduirte Röhre *B*, Fig. 75, geführt werden muss.

Fig. 75.



Die eine Hälfte des kohlen-sauren Kupferoxyds hat gedient, um die atmosphärische Luft zu entfernen, die andere Hälfte, welche zurückgeblieben, dient nun, um das Gasgemenge in die graduirte Röhre zu treiben. Man umgiebt den hinteren Theil der Verbrennungsröhre mit Kohlen und lässt etwa noch 3—400 Cubikcentimeter Gas sich entwickeln und in die graduirte Röhre

treten; die Kohlensäure des kohlen-sauren Kupferoxyds treibt die Verbrennungsproducte vor sich her in die graduirte Röhre.

Nachdem nun in der graduirten Röhre, besonders wenn sie bewegt wird, keine Absorption mehr bemerkbar ist, schliesst man die Glocke mit einer aufgeschlif-

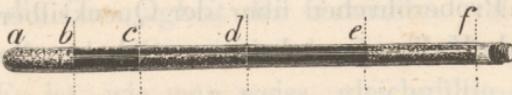
fenen Glasscheibe und trägt sie in ein grosses Gefäss mit Wasser. Quecksilber und Kalilauge treten heraus, ihr Raum wird vom Wasser eingenommen.

Das Gas wird nach Notirung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen, der Einfluss der Tension des Wassers auf das Volumen des Gases in Rechnung genommen, auf 0° und 28" Druck reducirt, und das Stickstoffgas in Gewichten berechnet.

Der beschriebene Apparat lässt sich ebenfalls brauchen zur Verbrennung von Körpern im luftleeren Raume, in der Absicht, um durch die qualitative Analyse des Gasgemenges die relativen Verhältnisse der Kohlensäure und des Stickstoffs zu erfahren, und zwar mit Ausschluss der atmosphärischen Luft, welche den Apparat erfüllt. Hierbei wird, wie sich von selbst versteht, die Anwendung von kohlensaurem Kupferoxyd unterlassen. Man kann sich aber auf die erhaltenen Verhältnisse bei Körpern, welche sehr wenig Stickstoff enthalten, auch wenn mit aller Sorgfalt verfahren ist, nicht mit Sicherheit verlassen.

Man hat das ursprüngliche Verfahren von Dumas zur directen Bestimmung des Stickstoffs in der Weise abgeändert, dass die etwas lästige Anwendung der Luftpumpe entbehrt werden kann. An das Ende der etwa 30 Zoll langen Verbrennungsröhre, Fig. 76, bringt man eine 6 Zoll lange Lage von doppelt kohlensaurem Natron *ab*, hierauf Kupferoxyd *cb*, die Mischung der Sub-

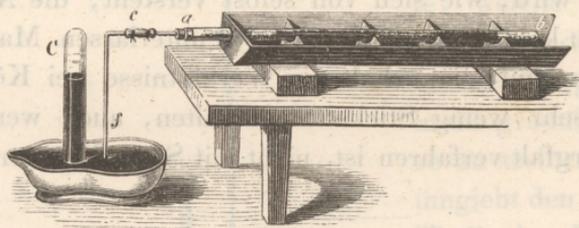
Fig. 76.



stanz mit Kupferoxyd *cd*, eine Lage reines, stark ge-

glühendes Kupferoxyd *ed*, und zuletzt Kupferdrehspäne. Melsens *) wendet hierbei 4 — 5' lange Röhren an, welche etwa in folgender Weise gefüllt werden: 100 C. M. doppelt kohlensaures Natron, 20 C. M. grobes Kupferoxyd, 30 C. M. Mischung der Substanz mit feinem Oxyd, 30 C. M. grobes Oxyd, 20 C. M. metallisches Kupfer. Die Röhre wird zur Herstellung eines oberen Kanals stark aufgeklopft, mit einem Kupferblech umwickelt, wobei nur das hintere Ende, worin sich das doppelt kohlensaure Natron befindet, frei bleibt, und endlich mittelst eines guten Korks *g* eine kurze Gasleitungsröhre *cf* daran befestigt. Man legt hierauf die Röhre in den Verbrennungsofen, Fig. 77, und erhitzt das doppelt kohlensaure

Fig. 77.



Natron allmählig durch behutsames Auflegen glühender Kohlen, wobei man durch einen Schirm die Hitze von dem übrigen Theil der Röhre abhält. Die durch die Wärme aus dem doppelt kohlensauren Natron entbundene Kohlensäure treibt die Luft aus der Röhre; nachdem die Gasentwicklung einige Zeit gedauert, prüft man das austretende Gas auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft, indem man etwas davon in einem mit Quecksilber gefüllten Proberöhrchen über der Quecksilberwanne aufängt und Kalilauge zubringt. Sobald die Kalilauge

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 115.

sämmtliches Gas absorbirt, bringt man die graduirte Glasglocke vor, welche halb mit Kalilauge, halb mit Quecksilber gefüllt ist, entfernt von dem doppelt kohlen-sauren Natron die Kohlen und leitet die Verbrennung auf die gewöhnliche Weise. Wenn zuletzt die Verbrennung vollendet ist, entwickelt man durch Erhitzen des noch übrigen doppelt kohlen-sauren Natrons abermals einen Strom von Kohlensäure, wodurch aller in der Verbrennungsröhre noch enthaltener Stickstoff in die graduirte Glocke übergeführt wird. Es ist deshalb nothwendig, dass nach dem Austreiben der atmosphärischen Luft zu Anfang des Versuchs noch etwa die Hälfte des doppelt kohlen-sauren Natrons unzersetzt vorhanden ist. Ein sehr gutes Mittel, die vollständige Verbrennung bei diesen Analysen zu bewirken, besteht darin, dass man dem zu dem Mischen verwendeten Kupferoxyd gepulverte arsenige Säure zusetzt, welche beim Erhitzen verdampft und gleich einem Strom Sauerstoffgas alle Kohle verbrennt. An dem vorderen Theil der Röhre sublimirt die arsenige Säure, das Arsen bleibt beim Kupfer.

Wenn man käufliches doppelt kohlen-saures Natron anwendet, so muss man vorher prüfen, ob sich beim Glühen desselben kein von Kalilauge nicht absorbirbares Gas entwickelt. Es ist anzurathen, mit allen zu einer derartigen Stickstoffbestimmung zu verwendenden Materialien eine Scheinverbrennung ohne Substanz zu machen, wobei höchstens $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Cubikcentimeter durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas erhalten werden dürfen.

Man darf nicht versäumen, bei allen Stickstoffbestimmungen die Genauigkeit der Gewichte, welche man zum Abwägen anwendet, einer scharfen Prüfung zu unterwerfen. Es ist, wie man weiss, gleichgültig für Analysen anderer Art, ob die Gewichte genau sind oder

nicht, vorausgesetzt, dass sie unter einander übereinstimmen; wenn aber der Gramm und die Unterabtheilungen desselben, mit denen man die Substanzen abwägt, unrichtig sind, so hat man bei den Reductionen der Gase auf richtige Gewichte stets nicht unbeträchtliche Differenzen zu gewärtigen.

Methode der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will.

Die meisten stickstoffhaltigen organischen Körper entwickeln, wenn man sie mit Kalihydrat glüht, sämtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak. Der Kohlenstoff der organischen Substanzen verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff des im Kalihydrat enthaltenen Wassers zu Kohlensäure, und der frei werdende Wasserstoff vereinigt sich mit dem Stickstoff der organischen Substanz zu Ammoniak; ist weniger Stickstoff vorhanden, als zur Bindung des sämtlichen frei werdenden Wasserstoffs erforderlich ist, so tritt der Rest des Wasserstoffs gasförmig auf. Es giebt keine organische Substanz, ausgenommen die salpetersäurehaltigen, welche soviel Stickstoff enthielte, dass der bei der Verbrennung ihres Kohlenstoffs mit Kalihydrat frei werdende Wasserstoff zur Verwandlung sämtlichen Stickstoffs in Ammoniak unzureichend wäre. In vielen Fällen entsteht beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Kalihydrat anfangs Cyankalium, welches indessen in höherer Temperatur, wenn genug Kalihydrat vorhanden ist, gleichfalls sämtlichen Stickstoff als Ammoniak entwickelt.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Varrentrapp und Will stützt sich auf die erwähnten Thatsachen; das entbundene Ammoniak wird in