

283. Karl Zulkowsky: Eine weitere Vereinfachung der Dumas'schen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Ich habe vor einigen Jahren für die Dumas'sche Stickstoffbestimmung ein einfaches Azotometer construirt ¹⁾, welches in den Laboratorien sehr rasch Eingang fand und sich ebenso gut zur Untersuchung der Wässer auf den Gehalt an Stickstoffsäuren nach Schulze's Methode eignet.

Ritthausen findet diesen Apparat zweckmässig und bequem ²⁾, andere hingegen wie z. B. Schwarz und E. Ludwig ³⁾ haben Mängel an demselben erkannt, die sie durch eine Veränderung desselben zu beheben suchen.

Der Vollständigkeit halber muss ich noch erwähnen, dass Schiff schon vor 12 Jahren einen diesem Zwecke gewidmeten Apparat construirte ⁴⁾, und Reinitzer zeigte, dass eine entsprechend getheilte Glashahnbürette als Azotometer gebraucht werden kann ⁵⁾.

Die Mängel, welche Schwarz an meinem Apparate zu rügen hat, sind 1. die Unbequemlichkeit, welche die Entleerung der mit Luft gefüllten Messröhre verursacht und 2. das Zurücksteigen der Kalilauge, wenn der Gasstrom nicht ziemlich lebhaft unterhalten wird.

Dieselben Gründe dürften wohl auch E. Ludwig veranlasst haben meinen Apparat entsprechend zu modifiziren. Ich habe diese Mängel ebenfalls recht gut gefühlt und war seither bestrebt die ganze Methode der Stickstoffbestimmung einfacher und handgerechter zu gestalten.

Diese Aufgabe ist vollkommen geglückt, ohne dass ich mein Azotometer zu ändern genöthigt war, und die gasometrische Bestimmung des Stickstoffs organischer Körper ist nunmehr so leicht und rasch ausführbar, bedarf so geringer Vorbereitungen, dass sie auch in den Händen eines Anfängers ohne Schwierigkeit zu ganz zuverlässigen Resultaten führt.

Ich habe gefunden, dass das manchmal vorkommende Zurücksteigen der Kalilauge nicht in einer zu schwachen Kohlensäureentwicklung liegt, sondern in der Ungleichmässigkeit des Gasstromes. Eine ziemlich schwache Gasentwicklung, sobald sie nur regelmässig vor sich geht, verhindert das Uebersteigen ganz.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, p. 296.

²⁾ Zeitschrift f. analytische Chemie 1878, p. 501.

³⁾ Diese Berichte XIII, 771 und 883.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 885.

⁵⁾ Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie I, p. 36.

Obwohl es mir gelang die gewünschte Regelmässigkeit auf einfache Weise zu erzielen, so wurde noch zu allem Ueberflusse zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer ein kleines Bunsen'sches Ventil eingeschaltet. Das mehrmalige Umleeren des Messrohres, welches, wie es scheint, am meisten beanstandet wurde, ist durch eine abgeänderte Handhabung des Apparates überflüssig geworden. Nachdem also diese beiden Uebelstände beseitigt sind, finde ich keine Veranlassung irgend etwas an diesem Apparate zu ändern, welcher noch dazu vor allen übrigen den grossen Vorzug hat, dass er keinen Glashahn besitzt.

Die Glashähne sind unstreitig die schwachen Seiten eines jeden Apparates und dies umso mehr, je öfter sie benutzt werden.

Ich habe eine stattliche Anzahl der verschiedenartigsten, mit Glashähnen versehenen Gasapparate und es sind ohne Uebertreibung ca. $\frac{1}{4}$ derselben unbrauchbar, weil deren Hähne mehr oder weniger Schaden gelitten haben. Am häufigsten zeigt sich bei dem Hahnkegel ein Sprung senkrecht zu seiner Axe an der Stelle, wo sich die Querbobrung befindet und in dieser Verfassung befindet sich zur Zeit gerade der Ludwig'sche Apparat, den ich seit 1 Jahr in meinem Besitze habe.

Die grossen Vorzüge der Hempel'schen Gasbürette bestehen nicht zum geringsten Theil darin, dass der Verschluss nicht durch einen Glas-, sondern einen Quetschhahn erfolgt.

Die weitere Verbesserung, die ich bei der Stickstoffbestimmung angebahnt, bezieht sich auf die Art, wie die Verbrennung ausgeführt wird. Nach der früheren Art wurde das auf einer Seite zugeschmolzene Verbrennungsrohr mit Natriumbicarbonat und der Mischung von Kupferoxyd und der fraglichen Substanz gefüllt. Das hatte zur Folge, dass jede Bestimmung vor und nachher verschiedene Arbeiten nothwendig machte und jedesmal frisches Kupferoxyd zur Benutzung kommen musste. In Folge dessen nahm eine Stickstoffbestimmung viel Zeit und Material in Anspruch und dieses Missverhältniss trat dann recht fühlbar hervor, wenn solche Stickstoffbestimmungen sehr häufig und in rascher Aufeinanderfolge ausgeführt werden mussten. Die Abänderung, welche ich in der Ausführung getroffen, besteht, kurz gesagt, darin, dass ich, wie für die gewöhnliche Elementaranalyse, ein beiderseitig offenes Verbrennungsrohr benutze und mit demselben ein kurzes, mit Natriumbicarbonat gefälltes Rohr in Verbindung setze, welches als Kohlensäuregenerator zu dienen hat. Ein in dieser Weise vorgerichtetes Verbrennungsrohr gestattet die Einführung der Substanz in Schiffchen und dient, wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse, für eine grössere Anzahl von Bestimmungen, bis es endlich durch die Einwirkung der Hitze unbrauchbar geworden.

Es fallen alle vorbereitenden Arbeiten hinweg, der Aufwand an Kupferoxyd ist bedeutend geringer.

Beschreibung des Apparates.

Der zur Ausführung der Stickstoffbestimmung dienende Apparat besteht aus 3 Theilen; diese sind: Der Kohlensäuregenerator *A*, das Verbrennungsrohr *B* und das Azotometer *C*.

Als Verschluss für die Röhren verwendet man Kautschukstüpsel, auf deren Form besonders Rücksicht zu nehmen ist. Stark conisch geformte schliessen ungenügend, es müssen daher solche ausgewählt werden, welche nahezu cylindrisch gestaltet sind.

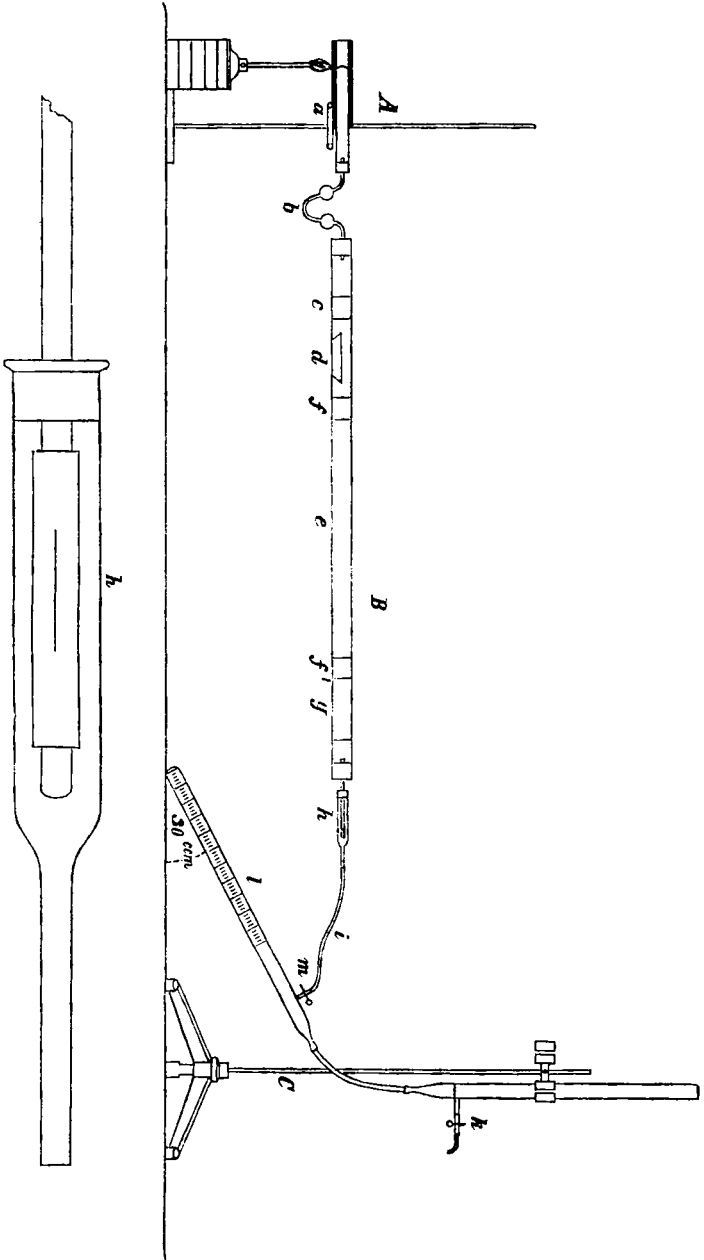
Um eines gasdichten Verschlusses sicher zu sein, werden die Stüpsel mit concentrirtem Glycerin benetzt. Fett erweicht dieselben stark und macht sie derart schlüpfrig, dass sie manchmal durch einen grösseren Druck herausgeschoben werden, während Glycerin gerade in entgegengesetzter Richtung wirkt.

Der Kohlensäuregenerator.

Derselbe besteht aus einem Rohrstück (etwa 15 cm) von dem Durchmesser des Verbrennungsrohres, welches mit circa 10g Natriumbicarbonat derart gefüllt ist, dass oben ein kleiner Canal zurückbleibt. Eine gleichförmige Gasentwicklung ist nicht zu erzielen, wenn man einfach unter denselben eine Flamme stellt. Diejenige Partie des Bicarbonates, welche sich an der erhitzten Stelle befindet, giebt seine Kohlensäure allerdings ab, aber wegen des schlechten Leitungsvermögens des Glases beschränkt sich die Entwicklung vornehmlich auf die von der Flamme getroffene Stelle. Die Gasentwicklung wird sehr bald schwach, hört mitunter auf, und man muss den Brenner beständig hin- und herschieben, um die Gasentwicklung wieder in Gang zu setzen. Dazu kommt noch, dass sich das aus dem Bicarbonat vertriebene Wasser an den kälteren Stellen in Tropfen ansammelt, welche bei dieser Art der Erhitzung nur zu leicht ein Springen des Rohres veranlassen.

Deshalb wird der Generator mit einem Rohr von ziemlich starkem Eisenblech umhüllt, das sich mit Leichtigkeit verschieben lassen muss und die Länge des Generators besitzt. Das Ganze wird von dem Ringe *a* eines gewöhnlichen Brennerstativs getragen.

Im Anfang, wo die Luft aus dem Apparate zu vertreiben ist, wird das Blechrohr, wie in der Zeichnung, nur bis zur Mitte geschoben, und der Brenner am Ende des Generators aufgestellt. Dadurch wird nur die Hälfte der Kohlensäure, und zwar mit grösster Gleichförmigkeit entwickelt. Während der Entwicklung des Stickstoffs wird nicht nur der Brenner, sondern auch die Blechhülse entfernt, weil keine Kohlensäureentwicklung mehr nöthig erscheint. Knapp vor dem Ende der Verbrennung, sobald die Stickstoffentwicklung merklich nachlässt, wird das Blechrohr über den ganzen Generator geschoben und durch die wieder darunter gestellte Flamme der Rest



der Kohlensäure entwickelt, um den Stickstoff in das Azometer zu treiben.

Der Generator steht mit dem Brennrohr durch einen ganz kleinen Kugellapparat *b* in Verbindung, dessen Kugeln circa 15cm Durchmesser haben und welcher die Bestimmung hat, das aus dem Bicarbonat ausgetriebene Wasser zurückzuhalten, weil es sonst in das Brennrohr gelangt und ein Springen desselben veranlasst.

Das Brennrohr.

Die Füllung desselben besteht aus einer oxydirten Kupferblechrolle *c* von circa 5cm Länge. In einem kleinen Abstand hievon folgt ein Schiffchen *d* aus oxydirtem Kupferblech, dessen Länge bei Beschickungen von etwa 0.2—0.4 g nur 10cm beträgt. Sind jedoch sehr stickstoffarme Substanzen vorliegend, wo man bis zu 1 g verwenden muss, so ist für die Aufnahme der mit Kupferoxyd gemischten Substanz ein Schiffchen von 15cm erforderlich ¹⁾).

Eine Schichte Kupferoxyd *e*, welche an ihren beiden Enden durch die oxydirten Kupferblechrollen *f* und *f'* gehalten wird.

Eine 10—12cm lange, im Wasserstoffstrome ausgeglühte Rolle *g* aus Kupferdrahtnetz.

Das Brennrohr bekommt eine Neigung gegen das Azotometer hin, damit das am rechten Ende angesammelte Wasser nicht zurückfließen kann. Dasselbe ist mit dem Azotometer durch ein Bunsen'sches Ventil *h* in Verbindung gesetzt, damit das Zurücksteigen der Kalilauge auch in den denkbar ungünstigsten Fällen unmöglich gemacht wird. Dieses Ventil ist in der Abbildung in der Naturgröße zu sehen, erscheint auf der einen Seite durch einen mit einer Bohrung versehenen Korkstöpsel geschlossen, welcher mit Siegellack überzogen wird, um einen hermetischen Verschluss zu ermöglichen. Das Ventil soll so beschaffen sein, dass es schon bei geringer Spannung funktioniert, keine Flüssigkeit zurücktreten lässt, und aus Sicherheit halber vor jedem Versuche durch Einblasen von Luft auf beiden Enden ausprobiert werden. Das Ventil wird mit dem Azotometer durch einen dünnwandigen, ziemlich engen Kautschukschlauch *i*, wie solcher zur Verbindung der Absorptionsapparate bei Elementaranalysen gebräuchlich ist, in Verbindung gesetzt.

Art der Ausführung der Stickstoffbestimmung.

Da ich die Einrichtung des Azotometers als bekannt voraussetze und nur seine Handhabung abgeändert erscheint, so gehe ich sofort

¹⁾ Ich pflege die zur Verbrennung kommende Substanz stets in einem Wägebüchsen abzuwägen, darin mit feinem Kupferoxyd zu mischen und nach erfolgter Entleerung mit Kupferoxyd auszuspülen.

zu der Erläuterung über, wie der ganze Apparat gebraucht werden soll.

Das mit dem Schiffchen und der oxydirten Kupferrolle *c* beschickte Verbrennungsrohr wird mit dem Kohlensäuregenerator verbunden und die Luft durch Kohensäure verdrängt. Dies kann auf zweifache Weise geschehen, mit und ohne Unterstützung einer Wasserluftpumpe, welche letztere die Zeit dieser Verdrängung um ca. 10 bis 15 Minuten abkürzt.

In meinem Laboratorium ist eine Wasserluftpumpe an der Stelle befindlich, wo derartige Arbeiten ausgeführt werden, und ich ziehe es daher vor, dieselbe mit dem Ventil *h* in Verbindung zu setzen und die Luft aus dem Rohre, so weit als möglich, auszupumpen.

Ist das Maximum der Luftleere erreicht, so werden die Brenner des Ofens von der Rechten zur Linken nur so weit angezündet, bis die letzte Flamme etwa 10cm vom Schiffchen entfernt ist.

Gleichzeitig wird die Blechhülse des Kohlensäuregenerators bis zur Mitte desselben geschoben und dieselbe durch ein kleines Flämmchen erhitzt. Sobald die Gasentwicklung beginnt, nimmt die Spannung im Rohre zu, was an dem Manometer der Luftpumpe erkannt wird. Dieselbe bleibt noch etwa 2 Minuten in Wirksamkeit, so dass hierdurch ein Waschen im luftverdünnten Raume erfolgt. Hierauf wird die Thätigkeit der Pumpe abgestellt und, sobald an dem Manometer wahrzunehmen ist, dass die Spannung der Kohlensäure die der äusseren Atmosphäre erreicht hat, wird der Verbindungsschlauch abgezogen und das Azotometer mit dem Verbrennungsrohre durch den Schlauch *i* in Verbindung gebracht.

Ist keine Pumpe vorhanden, dann wird das Verbrennungsrohr gleich vom Anfang mit dem Azotometer verbunden und die Kohlensäure auf obige Weise entwickelt.

Um die Entleerung des Messrohres zu umgehen, wird das bis *k* mit Kalilauge gefüllte Azotometer auf dem Stative so weit emporgeschoben, dass das nach abwärts gekehrte Messrohr mit der Horizontalen einen Winkel von ca. 30° bildet. Ist das Messrohr mit dem Verbrennungsrohr einmal in Verbindung gesetzt, so wird der Quetschbahn über das Eintrittsröhrchen geschoben und nun tritt die verdrängte Luft und die entwickelte Kohlensäure nicht, wie ehemals in das Messrohr, sondern in das Controllrohr.

Das Kleinerwerden der eingetretenen Gasblasen lässt sich an dem unteren Theil des Messrohres von *m* nach aufwärts sehr gut verfolgen und sobald einmal die Blasen zur Grösse von Staubkörnchen herabgesunken sind, ist jede weitere Verdrängung überflüssig. Das Rohr ist für den vorliegenden Zweck hinreichend luftleer.

Dieser Zustand ist mit Hülfe einer Pumpe in 1 Minute und ohne derselben in 12—16 Minuten zu erreichen. Nunmehr wird das Mess-

rohr aufgerichtet und das Azotometer auf dem Stative tiefer gestellt. Mittlerweile hat das Verbrennungsrohr die Rothglühbitze erreicht, man zündet noch die wenigen Brenner an, welche die in der Nähe des Schiffchens befindliche Kupferoxydschicht zu erhitzen haben, und ebenso die Brenner unter der Kupferrolle c.

Ist auch diese rothglühend, so wird das Schiffchen selbst, von der Linken zur Rechten, wie bei einer gewöhnlichen Elementaranalyse, erhitzt und die Verbrennung nimmt nunmehr ihren Anfang.

Bis zu diesem Zeitpunkte darf die Kohlensäureentwicklung niemals unterbrochen werden; erst dann, wenn sich Stickstoff zeigt, wird die Flamme unter dem Generator hinweggenommen und die Blechhülse zur Seite geschoben, um die weitere Zersetzung des Bicarbonates rasch einzustellen.

Der Grund, warum der Kohlensäurestrom erst dann unterbrochen werden kann, wenn die Entwicklung des Stickstoffs merkbar geworden, ist der, dass durch die absorbirende Wirkung der Kalilauge ein Vacuum im Verbrennungsrohr entsteht, welches, wie ich mich durch direkte Versuche überzeugte, ein Einsaugen von etwas Luft zur Folge hat.

Ist die Verbrennung zu Ende, so wird die Blechhülse über den Generator, seiner ganzen Länge nach, geschoben und durch Erhitzung die weitere Kohlensäureentwicklung veranlasst, bis das Gasvolumen im Messrohre keine Zunahme erfährt.

Hierauf wird mit dem Quetschbahn der Schlauch *i* geschlossen, das Azotometer ausgeschaltet und an einen Ort mit constanter Temperatur gestellt. Die weiteren Operationen, die zur Ermittlung des wahren Stickstoffvolumens führen, sind bekannt und kann deren Angabe übergangen werden.

Der Kohlensäuregenerator wird ebenfalls sofort entfernt und durch das in Rothgluth zu erhaltende Verbrennungsrohr von der Linken zur Rechten so lange Luft mittelst eines Flaschenaspirators oder einer Wasserluftpumpe durchgeleitet, bis sich die Kupferdrahtnetzrolle zu oxydiren beginnt.

Um die Stärke des Luftstromes beurtheilen zu können, ist es gut, wenn man das linke Ende des Verbrennungsrohres mit irgend einem mit Schwefelsäure gefüllten Indicator in Verbindung bringt. Diese Oxydation erfordert einen Zeitaufwand von $\frac{1}{2}$ Stunde und wird das Rohr hierdurch für die nächste Bestimmung sogleich vorgerichtet. Die Genauigkeit, welche sich nach dieser Methode erreichen lässt, wurde von Hrn. Josef Reiss durch Vornahme mehrerer Versuche ermittelt, welche in Nachfolgendem verzeichnet sind:

				Berechnet
0.1236 g Harnstoff	lieferte	0.0578 g Stickstoff,		0.0577 g Stickstoff
0.1202 g	-	0.0567 g	-	0.0561 g
0.1201 g	-	0.0566 g	-	0.0561 g
0.2718 g Aspargin	-	0.0504 g	-	0.0507 g
0.2783 g	-	0.0517 g	-	0.0519 g
0.0740 g	-	0.0506 g	-	0.0511 g

Führt man die Verbrennung nach früherer Art in einem auf einer Seite zugeschmolzenen Rohr aus, so ist es rathsam demselben eine solche Länge zu geben, dass das mit Bicarbonat beschickte Ende aus dem Ofen völlig herausragt, damit man mit Zuhülfenahme der Blechhülse den gewünschten, gleichförmigen Gasstrom erzielen kann. Ein mit diesem Rohr ausgeführter Versuch liefert auch keine grössere Uebereinstimmung, wie ich schon aus früheren Versuchen weiss.

Zu allem Ueberflusse wurde noch ein Versuch durchgeführt, welcher folgendes Resultat ergab:

			Berechnet
0.1208 g Harnstoff	lieferte	0.0571 g Stickstoff,	0.0564 g Stickstoff.

Der Zeitaufwand, den diese abgeänderte Methode der Stickstoffbestimmung beansprucht, betrug nie mehr als 1—1¼ Stunde und da die Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt, so empfiehlt sich dieselbe nicht nur in jenen Fällen, wo die Zeit ausschlaggebend ist, sondern auch in denjenigen, wo die Genauigkeit in erster Linie berücksichtigt werden muss.

Chem.-technolog. Labor. d. k. k. techn. Hochschule in Brünn.

284. Victor Meyer: Ueber die Dampfdichte des Jods.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Die Kritik meiner Arbeit über das Jod, welche Hr. Crafts, gemeinschaftlich mit Hrn. Fr. Meier, veröffentlichte ¹⁾, hat mich veranlasst, meine Versuche über diesen Gegenstand von Neuem aufzunehmen und zu controliren, und ich erlaube mir, über die gewonnenen Ergebnisse schon jetzt einen ersten Bericht zu geben, welchen ich später zu vervollständigen beabsichtige.

Die Einwendungen des Hrn. Crafts beziehen sich einerseits auf die von mir ausgeführten Temperaturbestimmungen, andrerseits auf mein Verfahren der Dampfdichtebestimmung selbst.

Was die Temperaturbestimmungen betrifft, so muss ich, nach eingehender experimenteller Prüfung der von Hrn. Crafts erhobenen

¹⁾ Diese Berichte XIII, 851.