

### 332. Ch. E. Groves: Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen (Auszug).

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

In letzter Zeit sind in diesen Berichten verschiedene Apparate beschrieben, die einander sehr ähnlich sind und, als Modificationen des von Hrn. Zulkowsky vorgeschlagenen Apparates, vor diesem verschiedene Vortheile voraus haben. Ungefähr 18 Monate zuvor habe ich einen Apparat construirt, welcher von den erwähnten im Princip wesentlich verschieden ist und, wie im Folgenden erörtert wird, die Verbrennung unter stark vermindertem Druck auszuführen erlaubt, sodass das Verbrennungsrohr nicht verändert wird, selbst wenn man es sehr hoch erhitzt. Infolge dieses veränderten Verbrennungsprocesses ist es möglich mit ein und demselben Verbrennungsrohr verschiedene Analysen hintereinander vorzunehmen. Ein Blick auf die umstehenden Apparate mag vielleicht zur Genüge die Gebrauchsmethode erläutern.

Doch mag erwähnt werden, dass bei dem Apparate I die Röhren *a* und *c* auf ähnliche Weise durch eine „ringförmige Kautschukverbindung“ gasdicht verbunden sind, wie es späterhin ausführlich beschrieben werden wird.

Die oben offene Glasröhre *e*, am Stative leicht auf und ab zu schieben, wird in der Stellung, wie es die Figur zeigt, vor der Verbrennung mit Kalilauge (1.25 spec. Gew.) gefüllt bis zum Niveau des Glashahns *b*, darauf auf *e* ein Stopfen gesetzt, durch dessen Durchbohrung eine 70—80 ccm fassende Pipette gesteckt ist. Letztere hat den Zweck, beim Senken des Rohres *e* bis unter das Niveau der Röhre *d* die aus *a* fließende Kalilauge aufzunehmen, bis nach völliger Austreibung der Luft aus dem Verbrennungsrohre durch langsames Heben des Rohres *e* die Kalilauge wieder vollständig das Rohr *a* erfüllt. Nach Verschliessen des Hahnes *b*, Senken des Rohres *e* unter das Niveau der Röhre *d* und Ablassen der überschüssigen Kalilauge durch *g* ist nunmehr der Apparat zur Bestimmung fertig.

Nach völliger Ueberführung des Stickstoffs in das Messrohr mag auch die Abkühlung des Gases durch eine Kühlvorrichtung, wie sie durch Figur II angedeutet wird, beschleunigt werden. Indessen achte man darauf, *e* genau in das Niveau der in *a* befindlichen Kalilauge zu bringen, um nicht durch Abkühlung eines Theiles der Kalilauge im Messrohre verschieden dichte Flüssigkeitsschichten zu erhalten.

Die Vortheile, welche der Gebrauch dieses Apparates mit sich bringt, liegen in seiner grossen Einfachheit, der verhältnissmässig geringen Quantität von Kalilauge, welche die Bestimmung erfordert, und in der Thatsache, dass es völlig unnöthig ist die Verbrennungsröhre

mit Drahtgaze zu umwickeln, um dem Auftreiben derselben zuvorzukommen, da die Verbrennung unter gewöhnlichem Atmosphärendruck oder selbst stark vermindertem Druck ausgeführt wird. Die Röhre zeigt nicht die geringste Neigung zum Aufbähen, selbst wenn sie noch so stark erhitzt wird, was vor Allem auf der Seite stattfindet, wo das metallische Kupfer liegt. Aus diesen Gründen ist dieser Apparat dem von Zulkowsky und den jüngst beschriebenen modificirten weit vorzuziehen. Da der Apparat aus verschiedenen Theilen

Fig. I.

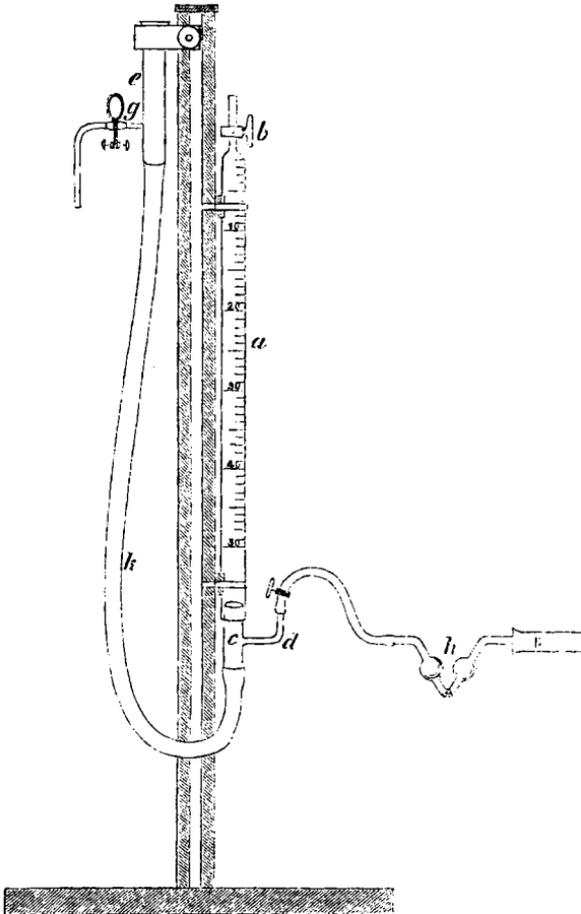
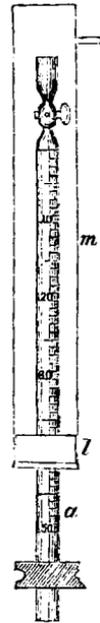


Fig. II.



ohne feste Verbindungen besteht, so besitzt er wenig Tendenz zu zerbrechen, oder, sollte selbst der eine oder die beiden noch am meisten zerbrechlichen Theile *c* oder *e* verletzt werden, so sind sie leicht zu ersetzen.

Nachdem die Liebig'sche Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ursprünglich von Piria <sup>1)</sup> derart modificirt war, dass man ein und dasselbe Verbrennungsrohr mehrere Male gebrauchen konnte, lag es nahe zu versuchen, ob nicht auch bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung, dadurch dass man die Kohlensäure in einem besonderen Rohre entwickelt, dieselbe Verbrennungsröhre stets von Neuem gebraucht werden kann. Dies ist in der That der Fall.

In eine Hartglasröhre von 600 mm Länge und 12 mm lichter Weite, deren Enden beschmolzen und erweitert sind, wird ungefähr 150 mm von dem einen Ende ein Pfropfen eingefügt; dieser besteht aus einem Kern von Kupferdrahtnetz, hat eine ungefähre Länge von 25 mm und sitzt, mit Asbest umgeben, sehr fest in der Röhre, so dass er selbst durch starke Erschütterung nicht verschoben werden kann. Asbest, für sich angewendet, würde die Gase am freien Durchgang hindern; die Anwendung von Drahtnetz vermeidet diese Schwierigkeit. In die Röhre wird nun soviel Kupferoxyd gebracht, dass dieses ungefähr eine Länge von 250 mm in der Röhre einnimmt, ein Theil desselben jedoch wieder herausgenommen, so dass noch 100 mm Röhrenlänge Kupferoxyd in der Röhre verbleibt. Das herausgenommene Kupferoxyd wird in einer Glasschale mit der zu analysirenden Substanz gemischt, in die Röhre zurückgebracht und mit etwas frischem Kupferoxyd nachgespült (die Schicht des letzteren in der Röhre beträgt etwa 40 mm); den Schluss bildet ein Pfropfen aus Kupferdrahtnetz, damit die Oxydschicht an seiner Stelle bleibt. Diesen Pfropfen stellt man sich dadurch her, dass man einen ungefähr 25 mm breiten Streifen von Drahtnetz um einen starken Kupferdraht wickelt, welcher seinerseits an dem einen Ende zu einer Schlinge und am anderen Ende so umgebogen ist, dass, bei der Nothwendigkeit nach der Verbrennung den Pfropfen mittelst eines Hakens herauszuziehen, ersterer nicht sitzen bleibt und der Draht allein entfernt wird.

Das Natriumbikarbonat, oder die Mischung von Natriumkarbonat und Kaliumdichromat befindet sich in einer einseitig geschlossenen Röhre von etwa 180—200 mm Länge und derselben Weite wie die Verbrennungsröhre. Das andere Ende der Röhre ist ein wenig erweitert. Die Kohlensäuremischung wird an seiner Stelle durch einen Asbestpfropfen gehalten, doch bleiben ungefähr 25 mm der Röhre vorn frei. Der so beschickte Kohlensäuregenerator ist mit der Verbrennungsröhre durch ein 100 mm langes Haarröhrchen verbunden, dessen äusserer Durchmesser, etwa 10 mm, etwas kleiner ist, als der innere Durchmesser der Verbrennungsröhre. Die Verbindung beider bewirkt ein kurzes Stück Kautschukschlauch von der erforderlichen Grösse, welcher über die engere Haarröhre gezogen und dann in die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 298.

breitere Röhre eingefügt wird, so dass der ringförmige Raum zwischen der inneren und der äusseren Röhre durch den Kautschuk erfüllt ist <sup>1)</sup>. Zwischen dem Pfropf aus Kupferdrahtnetz in der Verbrennungsröhre und der Kautschukverbindung soll ein Raum von ungefähr 80—100 mm frei bleiben, damit der Kautschuk nicht durch die Hitze zerstört wird.

Ist die Kohlensäureentwicklungsröhre mit der Verbrennungsröhre verbunden, so wird frisch reducirtes Kupferdrahtnetz in das andere Ende der Verbrennungsröhre eingeführt und die Doppelkugelhöhre *h* mittelst einer ringförmigen Kautschuckverbindung mit letzterer verbunden. Damit sich die Röhre *h* nicht während der Verbrennung senkt, muss sie unterstützt werden und kann nun, sobald man noch durch Aufklopfen der Verbrennungs- und Kohlensäureentwicklungsröhre den Gasen einen Weg gebahnt hat, die Verbrennung wie üblich vorgenommen werden, jedoch mit der einen nöthigen Vorsicht, dass, wenn der vordere Theil der Verbrennungsröhre, welcher das metallische Kupfer und das reine Kupferoxyd enthält, rothglühend ist, nunmehr der Drahtnetzpropfen und die 25 mm Kupferoxyd am anderen Ende erhitzt werden, um zu verhüten, dass unverbrannte Produkte sich dort condensiren und der vollständigen Verbrennung entgehen.

Meines Erachtens nach lassen sich mit Hülfe dieser Methode sehr exakte Resultate erzielen, besonders, wenn man darauf achtet, dass nach Vollendung der Verbrennung die Kohlensäure zur Verdrängung des Gases aus der Röhre ebensolange und, soweit es angeht, auf dieselbe Art und Weise durchgeleitet wird, als es zur Vertreibung der Luft aus der Röhre vor dem Beginn der Verbrennung nöthig war.

Um in derselben Röhre eine zweite Verbrennung vorzunehmen, entfernt man nach gehöriger Abkühlung der Röhre den Kohlensäureentwicklungsapparat und beschickt ihn von Neuem; der Drahtnetzpropfen wird mittelst eines zu einem Haken umgebogenen Drahtes aus der Verbrennungsröhre entfernt und das zum Theil reducirte Kupfer herausgenommen; eine leichte Operation, wenn man dasselbe zuvor mit einem an dem einen Ende abgefachten Draht aufgerührt hat. Wenn das an der andern Seite der Röhre befindliche Kupferblech von Neuem reducirt werden muss, so fährt man hierbei am besten, wenn man dies in einem Strome von Kohlenoxyd und Kohlensäure vornimmt, der sich aus Oxalsäure durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt; dies ist der Reduktion mit Wasserstoffgas vorzuziehen.

Auf solche Weise kann dasselbe Rohr 6—12 Verbrennungen aushalten, wenn man die nöthigen Vorsichtsmassregeln beachtet.

Um das theilweise reducirte Kupferoxyd von Neuem zu oxydiren, wird gewöhnlich empfohlen es mit Salpetersäure anzufeuchten und

<sup>1)</sup> Diese Verbindung will ich die „ringförmige Kautschuckverbindung“ nennen.

dann stark zu erhitzen; hierbei muss man indess häufig das Kupferoxyd mit Wasser anfeuchten und verschiedene Male hintereinander erhitzen, bevor man ein Oxyd erhält, welches selbst keinen Stickstoff bei dem Dumas'schen Process entwickelt und so lange ist es argwöhnisch zu betrachten, als es sich nicht durch eine Erhitzung für sich, oder auf andere Weise als brauchbar bewährt hat. Kupferoxyd aus gesponnenem Draht lässt sich hingegen leicht und völlig durch Erhitzen in einem Luftstrom auf sehr einfache Weise oxydiren.

Man führt eine Thonröhre, von der Beschaffenheit eines Mundstücks einer thönern Tabakspfeife, mit enger Durchbohrung bis auf den Boden eines Tiegels, der das Kupferoxyd enthält, und saugt mit Hilfe eines Aspirators Luft durch dieselbe, während zugleich der Tiegel zur Rothgluth erhitzt wird; so ist im Laufe von einer Stunde das reducirte Kupfer wieder vollständig oxydirt.

---

### 333. Albert Kehlstadt: Auftreten von freiem Schwefel bei der trocknen Destillation von Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Kürzlich habe ich Gelegenheit gehabt den Absatz zu untersuchen, der sich in dem Rohre vorfand, welches die unverdichteten Gase und Dämpfe von den Vorlagen, in denen sich die Produkte der Destillation von Theer ansammeln, dem Kamine zuführt. Der Inhalt des mit dem Kamin verbundenen, horizontalen Hauptrohres gerieth nämlich durch eine noch unbekannt Thatsache in's Glühen und wir waren genöthigt die verticalen Verbindungsrohren mit den Kühlrohren der einzelnen Destillationsapparate aufzuheben, respective loszuschrauben, da durch die betreffenden Röhren in Folge eines starken Rückwärtszuges stossweise weisse Rauchwolken entwichen. Wahrscheinlich war das auf dem Boden des betreffenden Kamins (das 210 englische Fuss hoch ist) befindliche Oel in's Brennen gerathen und die Produkte der Verbrennung entwichen dann theilweise durch die seitliche Oeffnung, durch das eben erwähnte Gasableitungsrohr.

In dem circa 4 englische Zoll weiten, horizontalen Hauptleitungsrohre, das 9 Destillirapparate (von je 4 — 5000 Gallonen Capacität) mit dem Kamine verbindet, fand sich ein reichlich ein englischer Zoll starker Absatz vor, der zum grösseren Theile aus einem braunen, festen Körper, zum kleineren Theile aus einem braunschwarzen, widerlich riechenden Oele bestand. Das Rohr befand sich seit circa 2 Jahren im continuirlichen Betriebe.