XLIII.

Methoden zur Stickstoffbestimmung.

Von

Maxwell Simpson.

(Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. Jan. 1854. Vol. VI, No. 4. p. 289.)

Der Vf. hat sowohl das Verfahren Liebig's zur Bestimmung der relativen Mengen Kohlensäure und Stickstoff, als auch die Methode Dumas's, den absoluten Gehalt an Stickstoff gasförmig zu bestimmen, mit einigen Modificationen verbessert. Er verbrennt nämlich in Sauerstoff, den er gebunden im Quecksilberoxyd mit der Substanz mischt und lässt durch Kupfer das überschüssige Sauerstoff absorbiren. Das Quecksilberoxyd wird, da das käufliche in der Regel Stickstoffverbindungen enthält, folgendermaassen bereitet: Sublimatlösung wird mit Kali im Ueberschuss gefällt, der Niederschlag völlig ausgewaschen, in einem Dampfbade mit reiner Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann getrocknet, ziemlich stark erhitzt und aufbewahrt. Das metallische Kupfer wird als Pulver, durch Wasserstoff reducirt, angewendet. Die Anordnung in der Verbrennungsröhre ist folgende:

Asbestpfropf. Hg. Gemisch 1. Leer. Gemisch 2. Metall. Kupfer.

Die 32 Zoll lange Verbrennungsröhre ist von schwer schmelzbarem Glas. Das chlorsaure Kali ist vorher geschmolzen und gepulvert und beträgt 8—9 Grm. Zwischen ihm und dem Asbestpfropf, bleibt ein leerer Raum zur Ausdehnung des schmelzenden Salzes. Dann folgen 2 Grm. Quecksilberoxyd und hierauf ein Asbestpfropf. Das Gemisch 1 besteht aus 0,1 Grm. der zu analysirenden Substanz, $4\frac{1}{2}$ Grm. Quecksilberoxyd und $1\frac{1}{2}$ Grm. Kupferoxyd, es bildet eine dünne Lage von 6—7 Zoll Länge und ist durch einen Asbestpfropf von dem nun folgenden 2 Zoll

langen leeren Raum geschieden. Das Gemisch 2 besteht aus 3 Grm. Quecksilberoxyd, 1 Grm. Kupferoxyd und 0,07 Grm. der zu analysirenden Substanz und nimmt ungefähr 4 Zoll Länge ein; am Ende des Rohrs liegen 8—10 Grm. Kupfer auf einer Länge von ungefähr 6—7 Zoll. An das vordere 2—3 Zoll ausgezogene Ende des Rohrs wird die Gasleitungsröhre befestigt, welche, nachdem alle Luft ausgetrieben, unter das mit Quecksilber gefüllte Glasgefäß getaucht wird. Die Verbrennung wird so ausgeführt:

Zuerst erhitzt man das chlorsaure Kali, dass es einen schnellen Strom Gas giebt, dann nach kurzer Zeit das unvermischte Quecksilberoxyd, um alle Luft aus ihm zu treiben. Ist das chlorsaure Kali fast verbraucht, so wird der ganze abwärts gebogene Theil der Röhre fortdauernd in starker Rothgluth erhalten, damit nicht etwa Destillationsprodukte der organischen Substanz hier sich sammeln. Nun wird das Gemisch 2 erhitzt, aber die dabei entweichenden Gase fängt man nicht auf. Hierauf, wenn kein Gas mehr daraus entweicht, bringt man das Kupfer zur Rothgluth und den leeren Raum, und wenn das Quecksilber im Gasleitungsrohr zu steigen beginnt, erhitzt man den vordersten Theil vom Gemisch 1 und schreitet allmählich zur völligen Verbrennung desselben, indem die entweichenden Gase in einem gewöhnlichen calibrirten Glasrohr aufgefangen werden. Am Schluss der Verbrennung wird aus dem Reste des unvermischten Quecksilberoxyds noch Sauerstoff entwickelt, welcher alle Gase im Rohr austreibt. Nach beendigter Operation enthält dann nur das Gasleitungsrohr noch Gas und zwar war das aus ihm zuerst im Maasgefäß aufgefangene von derselben Constitution wie das aus der analysirten Substanz entstandene.

Das calibrirte Rohr mit den Gasen wird schliesslich in einem Quecksilbertrog transportirt und hier erst nach 6—7 Stunden die Messung und Absorption der O_2 mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln vorgenommen.

Die Vortheile, die diese Methode gewährt, sind völlige Oxydation in Sauerstoff, Verhütung jeglicher Oxydationsstufe des Stickstoffs durch den Quecksilberdampf und die Möglichkeit, fast alles Gas der verbrannten Substanz

sammeln, also den Kohlenstoff und Stickstoff quantitativ bestimmen zu können.

Die Genauigkeit derselben zu prüfen hat der Vf. mit bekannten Substanzen Verbrennungen angestellt und sehr befriedigende Resultate erhalten. Er untersuchte folgende Körper:

Harnsäure und fand $C:N = 2,5:1,015$, d. Rechnung verl. $2,5:1$

Caffeïn " " " " $\left\{ \begin{array}{l} = 4 : 1,017 \\ = 4 : 1,014 \end{array} \right\}$ " " 4 : 1

Asparagin " " " " $= 4 : 1,0007$ " " 4 : 1

Hippursäure " " " " $= 18 : 1,036$ " " 18 : 1

Chinin " " " " $= 19 : 1,027$ ($C_{20}H_{21}N_2O_4$) " 19 : 1

Die Methode zur Bestimmung der absoluten Menge Stickstoff weicht von der Dumas's nur darin ab, dass zur Austreibung der Luft aus dem Rohr nicht zweifach kohlen-saures Natron, sondern kohlen-saures Manganoxydul ge-mengt mit etwas Quecksilberoxyd angewendet wird, letz-teres um die Bildung von $\dot{C}$ zu verhüten, ferner, dass die Verbrennung der Substanz mit Kupfer- und Quecksilber-oxyd geschieht, wobei der etwa entweichende Sauerstoff durch glühendes Kupfer fixirt wird, endlich dadurch, dass das Gas in einer besondern Flasche aufgefangen und nach der Behandlung mit Kalilauge von dieser aus erst in das Messinstrument transportirt wird. Diese Flasche ist in nebenstehender Zeichnung dargestellt.

Auf die Spitze *a* wird ein Caoutchouc-rohr aufgeschoben, in welchem sich ein $\frac{1}{2}$ Zoll langer massiver Glasstab befin-det, der mittelst Seidenschnüren im Rohr luftdicht an die Wände angepresst werden kann. Jenseits dieses Glasstabs wird in den noch übrigen Raum des Caoutchouc-rohrs das Entwicklungsrohr eingesteckt, welches aus einem Ther-mometerrohr mit haarfeiner Oeffnung

gebogen ist, so dass kein Zwischenraum zwischen Glas-flasche, Glasstab und Entwicklungsrohr ist. Die Flasche wird mit Quecksilber und Kalilösung gefüllt, nachdem man sich vorher von dem luftdichten Anschluss der Caoutchouc-

verbindung überzeugt hat, und das darin gesammelte Gas wird auf folgende Art übertragen: in den Tubulus *b* wird das Rohr *c* mit dem Kork *d* unter Quecksilber eingesteckt und *c* mit Quecksilber allmählich gefüllt, indem alle Luftblasen möglichst zu vermeiden sind. Dann lüftet man die Seidenschnüre um den massiven Glasstab und das Gas drängt sich langsam an der Caoutchoucwand durch das Entwicklungsrohr dahin, wo man es hinleitet.

Die Anordnung in der Verbrennungsröhre ist folgende:

MnCl₂ 12 Grm. 0,5–0,6 Grm. Subst. Cu Cu 12–15 Grm.

mit Hg 2 Grm. 27 Grm. Cu u. Hg. 2-3 Z. 7-8 Zoll lang.

à 2 : 2 1/2 Th.

Länge der Schicht 10–11 Zoll.

Die Resultate der Analysen mehrerer Substanzen, deren bekannte Zusammensetzung der Vf. als Prüfstein für die Genauigkeit seiner Methode anwendete, wollen wir hier anführen.

Narcotin. Angewandte Substanz 0,5756 Grm. Erhaltener Stickstoff in p. C. 3,45

Nach der Formel $C_{46}H_{25}NO_{14}$ berechneter „ „ „ 3,31

Morphin. Angewandte Substanz 0,5562. Stickstoff gefunden in p. C. 4,88

Stickstoff berechnet nach $C_{34}H_{19}NO_6$ 4,91

Codein. Angewandte Subst. 0,5517. Stickstoff gef. in p. C. 4,56

Stickstoff berechnet nach $C_{36}H_{21}NO_6$ 4,67

Nicotin. Angewandte Substanz 0,3312. Stickstoff gefunden in p. C. 17,15

Stickstoff berechnet nach $C_{10}H_8N$ 17,07

„ „ „ $C_{10}H_7N$ 17,28

Salpeter. 0,5033 Grm. wurden mit 1 1/2 Grm. trocknem zweifach schwefelsaurem Kali gemengt und darauf mit 12 Grm. eines Gemischs aus gleichen Theilen Kupfer- und Quecksilberoxyd.

Stickstoff gefunden 13,62 p. C.

„ berechnet 13,83 „

Salmiak. Angewandte Subst. 0,3101. Stickstoff gef. 26,32 „

„ ber. 26,21 „