Zur Azotometrie.

Von

Hugo Schiff.

Die Methode der direkten Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen hat mannigfache Vorzüge und sie hat wohl auch in vielen Laboratorien Eingang gefunden. Andererseits hat aber diese Methode auch einige kleine Nachtheile; abgesehen von der Anwendung einer Quecksilberwanne, verliert man bei jeder Operation eine Quantität concentrirter Kalilauge, welche nur zum kleineren Theil in Carbonat verwandelt ist; das Einsetzen der Maassröhre und die übrigen Operationen lassen, trotz der bekannten Vorsichtsmaassregeln, immer etwas Kalilauge mit den Fingern in Berührung kommen und greifen dieselben derart an, dass es mir nie gelungen ist, eine grössere Anzahl Analysen nacheinander auszuführen. Die Anwendung der bekannten Gummihandschuhe erlaubt nicht mit Sicherheit zu manipuliren. Die Simpson'sche Modification der Stickstoffbestimmung umgeht zwar einen Theil dieser Uebelstände, aber sie erfordert eine doppelte Operation und die Methode verliert ihre ursprüngliche Einfachheit.

Mittelst des in Fig. 29 abgebildeten Azotometers, dessen ich mich seit längerer Zeit mit Vortheil bediene, habe ich diesen Uebelständen möglichst zu begegnen gesucht. Dieses Azotometer erfordert nur wenige CC. Quecksilber, man ist von jeglicher Manipulation mit der Kalilauge befreit, letztere kann vollkommen ausgenutzt werden und ist auch dann als Carbonat nicht verloren, man erhält das Resultat ohne weitere Operation, der Apparat kann ohne Weiteres zu mehreren aufeinander folgenden Analysen benutzt werden und gestattet mit grösster Leichtigkeit Prüfung auf etwaige Beimischung fremder Gase. Die Abbildung ($\frac{1}{4}$ der wirklichen Grösse) zeigt zunächst die Bürette A, welche bis zur Seitenröhre a etwa 120 CC. fasst. Die Bürette ist oben durch einen gut eingeriebenen Glashahn verschlossen; derselbe wird durch verharztes Terpentinöl gedichtet. Die Theilung beginnt etwas unterhalb des Hahns bei c, so dass die Kalilauge den Hahn nicht berührt. Die Bürette steht in dem bekannten Holzfuss, welchen man durch eine unten angeschraubte Bleiplatte beschwert. Etwa 15 — 20 Mm. unterhalb der Seitenröhre a ist eine

zweite aufwärts gebogene b angelöthet. Durch diese Röhre wird Quecksilber eingegossen, bis dasselbe 1—2 Mm. oberhalb der Einmündungsstelle der Röhre b steht. — Das Gefäß B wird aus einem 150—170 CC. haltenden Kölbchen gefertigt, an welchem man den Hals abschneidet und in der Mitte des Bodens eine kleine Röhre d anbläst. Das Gefäß steht in einem Ring, welcher mittelst der Messinghülse e an der Bürette selbst beweglich befestigt ist. Die mit Tuch ausgefütterte Hülse kann durch die Schraube f fixirt werden. Das Gefäß B ist durch eine dickwandige, innen paraffinirte, Gummiröhre mit der Seitenröhre a in direkter Verbindung; durch Eingiessen von Kalilauge in B und Heben des Gefäßes wird die Bürette vom Quecksilberniveau bis zum Nullpunkt mit der Lauge gefüllt; letztere enthält gleiche Theile Wassers und käuflichen Kalihydrats und hat eine Dichte von etwa 1,5. Das Gefäß B ist durch einen Kork verschlossen, in welchen seitlich eine schmale Rinne eingefellt ist. Das Innere der Bürette kann durch eine Lösung von Paraffin in Benzin mit einer sehr dünnen Paraffinschicht überzogen werden.

Fig. 29.

Während des Einfüllens der Lauge ist die Seitenröhre b durch eine Gummihülse geschlossen. Wird hernach bei geschlossenem Hahn das Gefäß B bis gegen das Ende der Theilung herabgerückt, so kann b ohne Gefahr geöffnet und in beliebiger Weise mit der Verbrennungsröhre verbunden werden. Die geringe Menge Quecksilbers wirkt vollkommen sicher als Ventil; selbst bei raschem Durchschlagen reiner Kohlensäure dringt keine Lauge nach b über. Das Quecksilber verursacht keinen Widerstand, da man während der Verbrennung das Gefäß B so niedrig stellt, dass die Gase eher angesaugt werden. Soll

am Ende der Operation die Verbrennungsröhre durch einen rascheren Kohlensäurestrom ausgekehrt werden, so legt man das Gefäß B wohl auch auf den Tisch; der Ring hat deshalb auch eine Oeffnung g, gross genug, um die Gummiröhre bequem durchzulassen. Ich bediene mich übrigens zur Entwicklung der Kohlensäure eines kleinen Döbereiner'schen Apparates. — Verbindet man die oberhalb des Hahns bleibende Spitze mit einer kleinen capillaren Entwicklungsröhre, so können kleine Portionen Stickstoffs herausgenommen und auf ihre Reinheit geprüft werden. — Die Lauge kann so lange benutzt werden, bis die Absorption sichtbar sehr träge wird oder sich Bicarbonat ausscheidet.

Die bei der Verbrennung gebildete Menge Stickstoffs wird direkt gemessen, nachdem man die Lauge in B mit derjenigen in A auf gleiches Niveau gebracht hat. Der Stickstoff kann zu weiterer Berechnung als trocken betrachtet werden. Ich habe in mehreren Bestimmungen gefunden, dass 19 Liter atm. Luft, welche durch 50 proz. Kalilauge ausgetrocknet war, bei 24° C noch 108—113 Mgrm. Wasser enthielten. Hiernach sollte der Stickstoff um etwa 0,007 seines Volums zu hoch gefunden werden. Dieses Plus könnte an und für sich schon vernachlässigt werden; Thatsache ist übrigens, dass mir die Analyse meist etwas zu wenig Stickstoff lieferte. So fand ich z. B.

	gefunden	berechnet.
Diphenylharnstoff	12,9	13,2
Oxamid	31,4	31,8
Cinchonin	9,0—9,1	9,1
Glykosalhydranilid	3,8—3,9	3,9.
$C_{10}H_{21}NO_6$		

und ähnlich bei vielen anderen Bestimmungen. Das Deficit liegt wohl an der öfters unvermeidlichen Bildung einer kleinen Menge von höheren Oxyden des Stickstoffs und ist von dem angewandten Apparat unabhängig. Fällt man das Azotometer mit einer den Sauerstoff leicht absorbirenden Substanz, so dient dasselbe wohl auch, um Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in einer Operation gleichzeitig zu bestimmen.

Das Azotometer ist übrigens in seiner ganzen Handhabung so bequem, dass ich es den Chemikern als einen wirklich praktischen Apparat angelegentlichst empfehlen kann.

Florenz. Istituto superiore. Oktober 1868.