

Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen

von

Dr. Fritz Blau.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1892.

Die Dumas'sche Methode der Stickstoffbestimmung leidet an einigen empfindlichen Mängeln; als solche sind zu bezeichnen:

1. Der Stickstoffgehalt wird um $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}\%$ zu hoch gefunden. Der Grund liegt an der Unmöglichkeit, die Luft aus dem pulverigen Kupferoxyd völlig auszutreiben.

Von verschiedenen Forschern wurde der unvermeidliche Fehler zu circa 0.6—0.9 cm^3 angegeben. (Ich erhielt bei mehreren mit stickstofffreien Substanzen ausgeführten Blindversuchen immer circa 1 cm^3 durch Kalilauge unabsorbirtbares Gas.)

Verschiedene Versuche, die im Laufe der Zeit angestellt wurden, um den durch das pulverige Kupferoxyd verursachten Fehler zu eliminiren, haben den Zweck nur zum kleinsten Theil erreicht.

2. Flüssigkeiten sind nach dem Dumas'schen Verfahren nur sehr unbequem und flüchtige Körper überhaupt kaum zu analysiren.

3. Das frische Füllen eines Rohres für jede Analyse, das Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd ist eine immerhin zeitraubende Operation.

Mein Verfahren, welches einerseits durch Umgehung des feinpulverigen Kupferoxyds die erwähnte Ungenauigkeit der Analysen verhütet, anderseits den Vortheil hat, dass auch

flüchtige und flüssige Substanzen verbrannt werden können, und dass dasselbe Rohr nach Absolvierung einer Analyse sofort zu einer nächsten vorbereitet ist, ist im Wesen das folgende:

Die im Schiffchen befindliche Substanz wird im beiderseits offenen Rohre im Kohlensäurestrom verkohlt, die Dämpfe werden durch grobes Kupferoxyd, die restirende Kohle im stickstofffreien Sauerstoffstrom verbrannt und der überschüssige Sauerstoff im Rohr selbst durch glühendes Kupfer absorbiert, schliesslich der Stickstoff, der sich noch im vorderen Theil des Rohres befinden mag, durch Kohlensäure ins Messrohr gespült.

Der dazu nöthige Apparat wird durch das folgende Schema veranschaulicht.

Er besteht aus dem Verbrennungsrohr *AB* und dem Gasentwicklungsapparat.

Ersteres enthält, wie aus der Zeichnung ersichtlich, grobkörniges Kupferoxyd, Kupfer (aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt), wieder Kupferoxyd, schliesslich den zur Aufnahme des Schiffchens bestimmten leeren Raum. Beider-

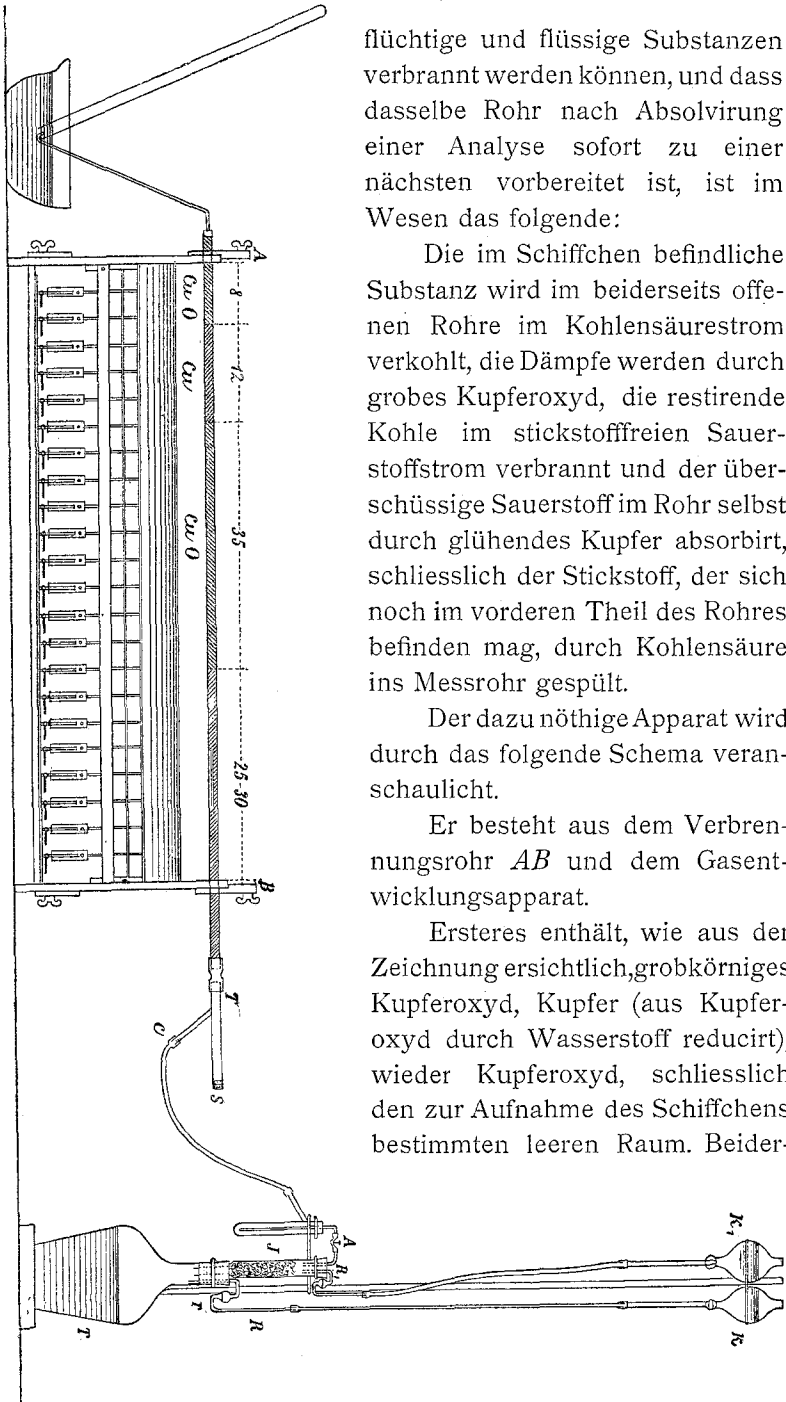


Fig. 1.

seits ragt es 8 *cm* aus dem Ofen hervor. An das hintere Ende ist das T-Stück *T* mittelst übergezogenen Kautschukschlauchs befestigt. Der horizontale Schenkel ist 12 *cm* lang und besitzt 10 *cm* vom hinteren (dem Gasentwicklungsapparat zugekehrten) Ende einen Ansatz *c*, der zur Zuführung des Gasstromes dient.

Der Apparat, welcher luftfreie Kohlensäure und stickstofffreien Sauerstoff zu liefern hat, ist folgendermassen zusammengesetzt.

In dem Hals der Flasche (oder des nicht zu dünnwandigen Kolbens) *F* von $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ *l* Inhalt, die zu $\frac{2}{5}$ mit verdünnter Schwefelsäure spec. Gew. 1·4 (50%) gefüllt ist, sitzt ein doppelt gebohrter Kautschuk, durch dessen eine Bohrung das Rohr *R* geht; dieses ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, gebogen und an einer Stelle zu einer Kugel von ungefähr 1·5 *cm*³ Inhalt aufgeblasen. Es wird am besten aus einem starkwandigen Rohr von $1\frac{1}{2}$ —2 *mm* Lumen hergestellt.¹

In der Kugel befindet sich Quecksilber ($\frac{1}{2}$ *cm*³). Das obere Ende von *R* ist durch einen Kautschukschlauch mit dem Hahntrichter *K* von 100—150 *cm*³ Inhalt verbunden. Dieser ist so hoch befestigt, dass die Höhe der Kugel ungefähr 60—70 *cm* über dem Niveau des Flaschenhalses sich befindet.

In der zweiten Bohrung des Kautschuks sitzt der Vorstoss *V*, dessen verengter Theil dicht unter dem Stoppel abgeschnitten ist. (Länge 10—12, Durchmesser $2\frac{1}{2}$ —3 *cm*). Er ist mit Stücken von Kaliumbichromat von Erbsen- bis Bohnengrösse gefüllt und trägt seinerseits einen doppelt gebohrten Kautschuk, durch dessen eine Öffnung *R'* gesteckt ist ein Rohr von gleicher Beschaffenheit wie *R* und ebenfalls mit Schlauch und Hahn-

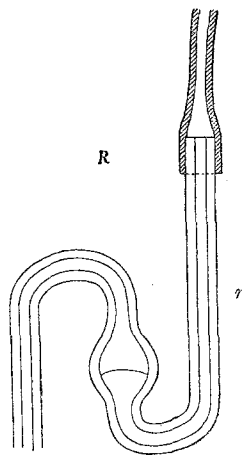


Fig. 2.

¹ Auch ein Rohr von grösserem Lumen kann verwendet werden, dann aber muss der Theil des Rohres *R*, der in der Skizze mit *r* bezeichnet ist, auf circa 2 *mm* Lumen gebracht werden.

trichter versehen, und durch dessen zweite ein Abzugrohr führt, das durch mit Quetschhahn Q verschliessbaren Kautschukschlauch mit dem Indicator I , welcher ein wenig Wasser enthält, verbunden ist.

Die reine Kohlensäure wird durch Eintropfen einer sehr concentrirten Lösung von Pottasche vom spec. Gew. $1.45-1.5$ in die Flasche, welche zu $\frac{2}{3}$ mit Schwefelsäure von schon angegebener Concentration gefüllt ist, erzeugt.

Man lässt erst das Rohr R sich ganz füllen und dann rasch tropfen, stellt den Quetschhahn Q so ein, dass der Gasstrom irgend eine gewünschte Geschwindigkeit hat und lässt circa $50-100\text{ cm}^3$ Pottaschelösung einfließen. Das Gas streicht über das Kaliumbichromat, das sich in V befindet und durch den Indicator. Dieses Quantum Lösung im Laufe einer Viertel- bis halben Stunde eingetropt, erzeugt so viel Kohlensäure, dass der Apparat völlig ausgewaschen und die nun folgende Kohlensäure praktisch luftfrei ist.

20 cm^3 einer Pottaschelösung vom spec. Gew. 1.5 entwickeln ungefähr $2\frac{1}{2}\text{ l}$ Kohlensäure (ein Quantum, das während einer Verbrennung kaum in Anspruch genommen wird) und diese Menge über Kalilauge aufgefangen hinterlässt einen unabsorbirbaren Rückstand von $0.07-0.1\text{ cm}^3$, also völlig zu vernachlässigen.

Die Pottaschelösung braucht nicht ausgekocht zu werden, da dieselbe ausserordentlich viel weniger Luft absorbiert, als das gleiche Volumen Wasser und da ausserdem nur sehr wenig verbraucht wird.

Eine verdünntere Lösung spec. Gew. $1.1-1.15$ könnte un- ausgekocht nicht verwendet werden, denn ein gleiches Quantum Kohlensäure aus dieser erzeugt enthält mehr als fünfmal so viel Luft, und zwar einerseits wegen des bedeutend grösseren Absorptionscoefficienten derselben, anderseits wegen des grösseren Verbrauches an Flüssigkeit.¹

Wird der Quetschhahn Q rasch geschlossen, und es fällt noch nachträglich ein Tropfen Kaliumcarbonatlösung in die Schwefelsäure, so könnte der steigende Druck die Flüssigkeits-

¹ Aus demselben Grunde lässt sich eine Lösung von Na_2CO_3 statt K_2CO_3 nicht gut verwenden.

säule überwinden und so den Apparat ausser Function setzen; dies wird durch das Rohr *R* verhindert, denn sofort, nachdem der Druck in der Flasche grösser geworden ist als der der Flüssigkeitssäule, wird das Quecksilber aus der Kugel in das enge Rohr getrieben, so dass der Druck der Flüssigkeitssäule ebenfalls erhöht wird.

Infolge dieser Einrichtung kann mittelst des Quetschhahns *Q* der Gasstrom genau so regulirt werden, wie bei einem Gasometer und ohne jede Möglichkeit einer Störung.

Der Sauerstoff wird durch Auftropfen von käuflichem 3—5⁰/₀igen Wasserstoffsuperoxyd, das vorher mit 15⁰/₀ Schwefelsäure angesäuert wurde, auf die Kaliumbichromatkrystalle, die den Vorstoss *V* erfüllen, erzeugt. Die Flüssigkeit sickert durch die Krystalle und rinnt völlig ausgenützt und durch einen Überschuss von Chromsäure schmutzigbraun gefärbt, in die Flasche *F* ab.

Der Sauerstoff enthält natürlich Kohlensäure beigemischt und auch Aldehyddämpfe, da das käufliche Wasserstoffsuperoxyd meist Alkohol enthält, doch sind diese Verunreinigungen völlig bedeutungslos.

Das Rohr *R'* ist wie *R* eingerichtet; die Regulirung des Sauerstoffstromes kann daher mit derselben Präcision vor sich gehen (durch blosses Einstellen von *Q*), wie die des Kohlensäurestromes.

Da für eine Verbrennung bis 60 cm^3 ¹ der Wasserstoffsuperoxydlösung verbraucht werden können, so wäre natürlich der Luftgehalt sehr störend, wenn die Flüssigkeit gesättigt wäre. Dies ist aber nicht der Fall, da durch die beständige langsame Zersetzung sich constant Sauerstoff in der Flüssigkeit entwickelt. Die verhältnissmässig geringe Menge gelösten Stickstoffes lässt sich leicht entfernen, indem man in den Hahntrichter, bevor der Sauerstoff noch gebraucht wird, bei geschlossenem Hahn kleine Krystalle von Kaliumbichromat einwirft, oder ein Stück Mangansuperoxyd, an einem Draht befestigt, zeitweise einführt.

¹ Selten werden mehr als 25 cm^3 verbraucht, nur wenn man bei sehr stickstoffarmen Substanzen dennoch ein grösseres Gasvolum zur Messung bringen will, wird man hieweilen gezwungen sein, so viel Substanz in Anwendung zu bringen, dass ein so bedeutendes Quantum Sauerstoff nöthig ist.

Ausführung der Analyse.

Einige Zeit vorher wird der Apparat gefüllt. Die beiden Scheidetrichter und Ablaufröhren am bequemsten durch rasches Durchfliessenlassen der Flüssigkeiten, ehe noch die Stoppeln eingesetzt wurden; die ablaufende Flüssigkeit wird wieder in die Trichter gefüllt.

Sind die Röhren ganz mit K_2CO_3 -Lösung, respective Wasserstoffsperoxyd erfüllt, so werden die Kautschukstoppeln eingesetzt und bei völlig geöffnetem Hahn des Trichters *K* Pottaschelösung eingetropt, während durch *Q* regulirt wird. Wenn circa 50 cm^3 eingeflossen sind, verbindet man den Indicator *I* mit dem Ansatz des Verbrennungsrohres *C* und lässt einen raschen Strom passiren, der das Quecksilber der pneumatischen Wanne durchbricht. Von Zeit zu Zeit wird der Stoppel *S* ein wenig gelüftet, damit auch aus dem hintersten Theil des Rohres die Luft völlig verdrängt werde.

Man erhitzt nun den vorderen Theil des Verbrennungsrohres, während der leere hintere Theil durch einen Asbestschirm geschützt ist und ein mässiger CO_2 -Strom beständig das Rohr durchstreicht.

Ist das Rohr in vollem Glühen, so wird zunächst geprüft, ob alle Luft verdrängt ist; wenn dies der Fall, so lässt man den Kohlensäurestrom sehr stark gehen, entfernt den Stoppel *S* und biegt das Ansatzrohr *T* ein wenig nach oben. Die Kohlensäure entweicht nun selbstverständlich statt durch das Quecksilber der Wanne, bei *s*; nun führt man das mit Substanz beschickte Schiffchen ein, zunächst in den 10 cm langen Raum zwischen dem hinteren Ende von *T* und *C*, lässt es $10\text{--}30$ Secunden dort verweilen, um es mit Kohlensäure zu füllen, schiebt es dann tiefer ein in den dazu bestimmten Theil des Verbrennungsrohres, setzt den Stoppel *S* erst lose ein, so dass hier noch Gas entweichen kann, dann fest, während dessen man den Kohlensäurestrom mittelst *Q* wieder schwächt, so dass $2\text{--}3$ Blasen per Secunde den Indicator passiren.

Durch diese Manipulation ist ein Eindringen von Luft in das schon von früher her mit Kohlensäure gefüllte Rohr ausgeschlossen. Die Verbrennung kann sofort beginnen.

Sie wird wie gewöhnlich ausgeführt, wobei die Regularität des Kohlensäurestromes gegenüber der bisher usuellen Entwicklung der Kohlensäure im Rohr selbst aus Natriumbicarbonat oder Magnesit etc. einen bedeutenden Vortheil bietet. Ist alles verkohlt und die Kohle zum Glühen erhitzt, so wird der Hahn des Trichters *K*, der die Kaliumcarbonatlösung enthält, geschlossen, der von *K'* geöffnet (wie schon früher erwähnt, wird das Wasserstoffsperoxyd der Kugel *K'* schon vorher von Stickstoff befreit), in dem sich sofort entwickelnden Sauerstoff die Kohle verbrannt und das von den Verbrennungsgasen reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt.

Dass dies geschehen, zeigt der nunmehr etwas rascher gewordene Gang der Gasblasen durch das Quecksilber der Wanne an. Der Sauerstoffstrom wird jetzt abgestellt und durch einen ganz gelinden, erst später ein wenig rascheren Kohlensäurestrom aller Stickstoff ins Messrohr geführt.

Das vorgelegte Kupfer¹ wirkt so ausgezeichnet absorbirend auf den Sauerstoff, dass nur auf eine ganz kurze Strecke im hintern Theil Schwärzung eintritt, der weitaus grösste Theil aber blank bleibt und für eine ganze Reihe von Analysen (bis zu 15 wurden mit demselben Kupfer ausgeführt) tauglich bleibt.

Der Vorgang, dessen Beschreibung sich wohl etwas complicirt ausnehmen mag, ist in der Ausführung ganz ausserordentlich einfach. Eine Analyse erfordert circa $\frac{3}{4}$ Stunden; nach dem Abkühlen des leeren Theiles des Verbrennungsrohres kann das Schiffchen in derselben Weise wieder entfernt werden, wie es eingeführt wurde, ohne dass Luft ins Rohr eintritt, und sofort zu einer zweiten Analyse geschritten werden, und zwar mit Hilfe desselben Gasentwicklungsapparates, dessen Füllung für 4—6 Bestimmungen ausreicht.

Es steht nichts im Wege die Dimensionen des Gasentwicklers, so zu wählen, dass derselbe auch für eine noch grössere Zahl von Analysen genügt.

Einige Analysen stickstofffreier Substanzen sollten mich den unvermeidlichen Fehler kennen lehren.

¹ Es ist unbedingt nöthig, aus grobem Kupferoxyd reducirtes Kupfer anzuwenden.

Ich erhielt an durch Kalilauge nicht absorbirbarem Gas: aus 0·25 g Rohrzucker 0·15 cm^3 , aus 0·3 g Rohrzucker 0·2 cm^3 ; aus 0·2 g Gerbsäure 0·12 cm^3 .

Der Fehler ist also circa fünfmal kleiner, als bei dem ursprünglichen Dumas'schen Verfahren und völlig ohne Bedeutung.

Bei den in Folgendem verzeichneten Beleganalysen, die mit Substanzen der verschiedensten Körperclassen ausgeführt wurden, soll mit *S* das Gewicht der Substanz, mit *V* das Volumen feuchten Stickstoffes, mit *B* der auf 0° reducirte Barometerstand und mit *t* die Temperatur bezeichnet werden.

	S in Grammen	V in Cubikcentimetern	t in Celsiusgraden	B in Millimetern
1. Harnsäure.....	0·1189	36·2	21·5	736
2. Strychnin.....	0·3377	25·7	23	737
3. <i>m</i> -Dinitrobenzol....	0·1990	29·8	21	744·5
4. Picolinsäure.....	0·2355	23·7	20	749
5. Harnstoff.....	0·0903	37·5	21	749
6. Acetanilid.....	0·2085	19·4	23	748
7. Morphin.....	0·3152	14·0	23	742
8. Cinchonin.....	0·2338	20·2	21	740
9. Antipyrin.....	0·1816	25·3	24	740
10. Alanin.....	0·1954	27·9	22	740
11. Pyridin.....	0·1504	24·2	23	741
12. Chinolin.....	0·2707	26·0	20·5	747

Daraus Stickstoff in 100 Theilen Substanz:

	Berechnet für
1. Gefunden 33·35	$C_5H_4N_4O_3$33·40
2. » 8·31	$C_{21}H_{22}N_2O_2$8·41
3. » 16·65	$C_6H_4N_2O_4$16·77
4. » 11·34	$C_6H_5NO_2$11·41
5. » 46·56	CH_4N_2O46·74
6. » 10·31	C_8H_9NO10·40
7. » 4·88	$(C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O)$4·63
8. » 9·57	$C_{19}H_{22}N_2O$9·42
9. » 15·19	$C_{11}H_{12}N_2O$14·93

		Berechnet für
10. Gefunden	15·73	$C_3H_7NO_2$ 15·77
11. »	17·66	C_5H_5N 17·77
12. »	10·77	C_9H_7N 10·88

Wie aus diesen Belegen hervorgeht, lässt die Genauigkeit meiner Modification des Dumas'schen Verfahrens nichts zu wünschen übrig.

Besonders wichtig erscheint die Anwendbarkeit auf flüchtige Substanzen, die, wenn sie nicht allzuniedrig siedend (Siedepunkt über 100°), im offenen Glasröhrchen, das mittelst eines ziemlich anschliessenden mit Wulst versehenen Glasstabes verschlossen ist, gewogen werden.

Je nach der Flüchtigkeit wird der Glasstoppel beim Einführen ins Verbrennungsrohr darin gelassen oder herausgenommen; in ersterem Falle ist selbstverständlich $\frac{2}{3}$ des von der Substanz nicht eingenommenen Raumes von der gefundenen Stickstoffmenge abzuziehen.

(Diese Correctur macht, wenn das Röhrchen im Verhältniss zur Flüssigkeitsmenge nicht allzugross gewählt wurde, im Ganzen $0\cdot2$ — $0\cdot5\text{ cm}^3$ aus, kann also ganz roh bestimmt werden.)

Genau dieselbe Schiffchenverschiebungseinrichtung, die ich seinerzeit für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen beschrieben habe,¹ lässt sich für das beschriebene Stickstoffbestimmungsverfahren ebenfalls mit Erfolg anwenden.

¹ Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren. Monatshefte für Chemie, Wien 1889, S. 276.