

nicht, vorausgesetzt, dass sie unter einander übereinstimmen; wenn aber der Gramm und die Unterabtheilungen desselben, mit denen man die Substanzen abwägt, unrichtig sind, so hat man bei den Reductionen der Gase auf richtige Gewichte stets nicht unbeträchtliche Differenzen zu gewärtigen.

Methode der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will.

Die meisten stickstoffhaltigen organischen Körper entwickeln, wenn man sie mit Kalihydrat glüht, sämtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak. Der Kohlenstoff der organischen Substanzen verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff des im Kalihydrat enthaltenen Wassers zu Kohlensäure, und der frei werdende Wasserstoff vereinigt sich mit dem Stickstoff der organischen Substanz zu Ammoniak; ist weniger Stickstoff vorhanden, als zur Bindung des sämtlichen frei werdenden Wasserstoffs erforderlich ist, so tritt der Rest des Wasserstoffs gasförmig auf. Es giebt keine organische Substanz, ausgenommen die salpetersäurehaltigen, welche soviel Stickstoff enthielte, dass der bei der Verbrennung ihres Kohlenstoffs mit Kalihydrat frei werdende Wasserstoff zur Verwandlung sämtlichen Stickstoffs in Ammoniak unzureichend wäre. In vielen Fällen entsteht beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Kalihydrat anfangs Cyankalium, welches indessen in höherer Temperatur, wenn genug Kalihydrat vorhanden ist, gleichfalls sämtlichen Stickstoff als Ammoniak entwickelt.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Varrentrapp und Will stützt sich auf die erwähnten Thatsachen; das entbundene Ammoniak wird in

Salzsäure aufgefangen und in Verbindung mit Platinchlorid gewogen.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach diesem Verfahren erfordert nur wenige Apparate und giebt sehr scharfe Resultate.

Zur Entwicklung des Ammoniaks wendet man statt des Kalihydrats, welches die Glasröhren leicht zerstören würde, eine Mischung von 1 Thl. Kalihydrat und 3 Thln. kaustischem Kalk, oder noch besser von 1 Thl. Natronhydrat und 2 Thln. kaustischem Kalk, an, welche man leicht dadurch erhält, dass man zu Kali- oder Natronlauge von bekannter Concentration die erforderliche Menge ungelöschten Kalk bringt, die Mischung zuerst in eisernen Gefässen, zuletzt im Tiegel glüht und fein reibt. Diese Mischung schmilzt beim Rothglühen nicht, lässt sich leicht fein pulvern und zieht aus der Luft nur langsam Feuchtigkeit an. Der gepulverte Kalikalk oder Natronkalk wird in verschlossenen Gefässen mit weiter Mündung aufbewahrt. Wenn man bei der Bereitung des Natronkalks käufliches Natronhydrat anwendet, so muss man dieses vorher auf einen Gehalt an Salpetersäure prüfen, weil ein solcher die Analyse ungenau machen würde.

Die Verbrennung der organischen Substanz mit Natronkalk wird in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre vorgenommen, welche 16 bis 18 Zoll lang und 3 bis 4 Linien weit ist. An das offene Ende der Röhre befestigt man mittelst eines Korks einen Kugelapparat, dessen Form aus Fig. 78 (s. f. S.) ersichtlich ist und der soviel verdünnte Salzsäure (von 1,13 specif. Gew.) enthält, dass die eine Kugel zur Hälfte damit gefüllt werden kann.

Der Natronkalk wird, bevor man ihn mit der organischen Substanz mischt, in einer Porzellanschale über

der Spirituslampe erwärmt, um Feuchtigkeit und Ammo-

Fig. 78.



niak, welche er condensirt haben könnte, zu entfernen. Die gereinigte Verbrennungsröhre füllt man hierauf zur Hälfte mit dem warmen Natronkalk an, lässt ihn in der Röhre erkalten und mischt ihn in einem erwärmten Mischungsmörser mit der genau abgewogenen Menge der feingepulverten organischen Substanz. Bei stickstoffreichen Substanzen genügen 200 Milligramme, und bei stickstoffarmen hat man selten nöthig, mehr als 400 Milligramme der Substanz anzuwenden. Bei der Mischung mit Natronkalk muss man, ohne zu drücken, nur leicht umrühren und den Mörser wohl getrocknet haben, weil sonst leicht Theile an den Wänden oder an der Pistille hängen bleiben. Nachdem man auf die gewöhnliche Weise die Mischung in die Verbrennungsröhre gebracht hat, spült man den Mörser wiederholt mit etwas Natronkalk aus und füllt endlich die Röhre, bis auf einen Zoll von der Mündung, ganz mit Natronkalk an. Damit bei der Verbrennung die Dämpfe nicht Theilchen des leichten Pulvers mitreissen, schiebt man noch einen lockeren Pfropf von ausgeglühtem Asbest vor, klopft die Röhre auf, um für das entweichende Gas oben einen Kanal zu erhalten, und verbindet hierauf durch einen weichen, gut schliessenden Kork den Salzsäureapparat mit der Röhre.

Die Röhre wird in dem Verbrennungsofen erhitzt. Zuerst umgiebt man den vorderen Theil mit glühenden

Kohlen und rückt, wenn dieser vollkommen glüht, mit dem Schirm allmählig nach hinten, bis man die Substanz erreicht, was sich an dem Auftreten von Salmiaknebeln in der ersten Kugel zu erkennen giebt. Man leitet nun die Verbrennung so, dass ein stetiger, aber langsamer Gasstrom durch den Salzsäureapparat streicht. Gewöhnlich bilden sich gleichzeitig mit dem Ammoniak Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffe, theils gasförmige, wie Sumpfgas, theils flüssige, wie z. B. Benzol, welche letztere sich als eine Oelhaut über der Salzsäure ablagern. Auch wenn die Gasentwicklung ziemlich lebhaft ist, hat man doch kein Entweichen von Ammoniak zu fürchten, während ein plötzliches Zurücksteigen, durch Aufhören der Gasbildung bewirkt, leichter ein Missglücken des Versuchs zur Folge haben kann. Die weissen Nebel, welche man gewöhnlich aus dem Apparate treten sieht, verursachen keinen Fehler in der Bestimmung des Stickstoffs. Der Kork muss während der ganzen Verbrennung so heiss gehalten werden, dass sich an ihm kein Wasser condensirt, weil dieses sonst Ammoniak zurückhalten würde.

Zu Ende der Verbrennung giebt man noch eine recht starke Glühhitze, damit die etwa ausgeschiedene Kohle vollständig verbrenne und die entstandenen Cyanverbindungen zerstört werden. Die anfangs geschwärzte Masse muss zuletzt weiss gebrannt seyn. Wenn die Gasentwicklung aufhört, bricht man die ausgezogene Spitze des Verbrennungsrohrs ab und saugt etwas Luft durch die Röhre, so dass alles noch darin vorhandene Ammoniak von der Salzsäure aufgenommen wird.

Die Ausführung der vorhergehenden Operation gelingt in den meisten Fällen leicht, aber einige Substanzen, wie z. B. Harnstoff, Mellon etc., entwickeln beim Glühen mit Natronkalk reines Ammoniak, welches weder

mit Wasserstoff, noch mit einem anderen Gase vermischt ist. In diesem Falle erfolgt, sobald die Entwicklung etwas nachlässt, ein so schnelles Zurücksteigen der Salzsäure, dass leicht ein Theil derselben in die Verbrennungsröhre gelangt. Um dieses zu verhindern, setzt man derartigen stickstoffhaltigen Substanzen bei der Mischung mit Natronkalk eine kleine Menge Zucker oder Weinsäure zu, die beide leicht rein zu erhalten sind und eine hinreichende Verdünnung des Ammoniakgases bewirken.

Auch in flüssigen Körpern lässt sich der Stickstoffgehalt auf die vorhergehende Weise ermitteln; man verfährt mit ihnen, wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd ausführlich beschrieben wurde.

Es handelt sich nun um die Bestimmung des in der Salzsäure aufgefangenen Ammoniaks. Man entleert den Kugelapparat durch die Spitze in eine kleine Porzellanschale und spült den Apparat durch wiederholtes Einspritzen von Wasser vollkommen aus, bis dieses keine saure Reaction mehr annimmt. Die Flüssigkeit versetzt man mit überschüssigem Platinchlorid und verdampft in einem vor Staub geschützten Wasserbade zur Trockne. Haben sich bei der Verbrennung mit Natronkalk flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, so trennt man am besten die wässrige Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Oel durch Filtration, wobei das Papier vorher angefeuchtet wird. Wenn das Platinchlorid nicht vollkommen rein ist, so können zweierlei Fehler entstehen. Enthält das Platinchlorid nämlich Ammoniak oder Kali, so addirt sich dieses zu dem durch die Verbrennung mit Natronkalk erhaltenen, wodurch ein zu grosser Stickstoffgehalt gefunden wird; enthält das Platinchlorid dagegen freie Salpetersäure, so wird beim Abdampfen mit der Salzsäure Chlor entbunden, welches einen Theil des Ammo-

niaks zerstört und dadurch zu Verlusten Veranlassung giebt. Um diese Fehler zu vermeiden, muss man den durch Glühen von Platinsalmiak dargestellten Platinschwamm mit verdünnter Salzsäure ausziehen, ihn hierauf in Königswasser lösen und unter Zusatz von Salzsäure so oft abdampfen, als man dabei noch einen Geruch nach Chlor bemerkt.

Der trockne Rückstand in dem Porzellanschälchen wird hierauf mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Alkohol und 1 Volumen Aether übergossen, worin sich das überschüssige Platinchlorid löst, während der Platinsalmiak zurückbleibt. Färbt sich der Aether-Weingeist nicht deutlich gelb, so hatte man nicht genug Platinchlorid zugesetzt; in diesem Falle verdunstet man die Flüssigkeit wieder, versetzt den Rückstand mit wenig Wasser, fügt von Neuem Platinchlorid zu und dampft abermals zur Trockne.

Der ungelöst bleibende Platinsalmiak wird auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und mit Aetherweingeist so lange ausgewaschen, als dieser noch eine saure Reaction annimmt. Man trocknet den Platinsalmiak mit dem Filter im Wasserbade bei 100° wägt hierauf und zieht von dem Gewicht das des getrockneten Filters ab. 100 Gew.-Thle. Platinsalmiak enthalten 6,279 Thle. Stickstoff.

Man kann ausserdem den Platinsalmiak glühen und aus dem Gewicht des zurückbleibenden Platins die Menge des Stickstoffs berechnen. Zu diesem Zweck legt man den in das Filter eingewickelten Platinsalmiak in einen gewogenen Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt langsam zum Glühen. Die hierbei entweichenden Salmiak- und Chlordämpfe reissen leicht etwas Platin mit, besonders wenn man zu rasch erhitzt; das den Platinsalmiak

einschliessende Papier verhindert indess das Verstauben. Man erhitzt zuletzt so lange bei schief gestelltem Tiegel, bis das Filter vollständig eingäschert ist, und wägt das zurückbleibende Platin. 1 Aeq. Platin (98,56) entspricht 1 Aeq. Stickstoff (14), oder auf 100 Thle. Platin kommen 14,204 Th. Stickstoff.

Die aus dem Platinsalmiak und dem metallischen Platin berechneten Stickstoffmengen müssen bei richtiger Bestimmung übereinkommen. Die eine dieser Wägungen kann man daher auch unterlassen; will man, um eine Controle zu erhalten, beide ausführen, so verfährt man am besten in der Weise, dass man zuerst einen ausgeglühten Platin- oder Porzellantiegel für sich wägt, hierauf das kleine Filter hineinbringt, bei 100° in dem Tiegel trocknet und das Gewicht beider zusammen bestimmt. Nachdem man später den Platinsalmiak auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen hat, trocknet man wieder bei 100° in demselben Tiegel und erfährt durch die Gewichtszunahme die Menge des Platinsalmiaks. Endlich glüht man den Tiegel und kann durch Wägen und Vergleichen mit dem anfänglichen Gewicht des Tiegels leicht die Menge des Platins erhalten.

Es ist erwähnt worden, dass nicht alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen beim Glühen mit Natronkalk sämtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak entwickeln. Die Verbindungen der Salpetersäure mit organischen Körpern, sowie überhaupt alle Körper, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten (die Nitroverbindungen), geben beim Glühen mit Kalihydrat zwar auch Ammoniak, aber nur ein Theil ihres Stickstoffgehalts wird, wie Varrentrapp und Will durch viele Versuche gezeigt haben, in dieser Form erhalten, so dass die Bestimmung des Stickstoffs nach der vorhergehen-

den Methode bei allen derartigen Verbindungen unzulässig ist.

Andere stickstoffhaltige organische Verbindungen geben beim Glühen mit Natronkalk kein Ammoniak, sondern sauerstofffreie organische Basen, die in ihren Eigenschaften dem Ammoniak nahe kommen. So giebt z. B. Indigblau beim Erhitzen mit Kalihydrat Anilin ($C_{12}H_7N$), und verschiedene nicht flüchtige organische Basen, wenn man sie mit Kalihydrat oder Natronkalk erhitzt, liefern flüchtige organische Basen, wie z. B. Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin. Viele sauerstofffreie organische Basen, wie Anilin, Chinolin u. s. w., lassen sich in Dampf- form über glühenden Natronkalk leiten, ohne zersetzt zu werden, oder sie verwandeln wenigstens nicht sämmtlichen Stickstoff in Ammoniak.

Alle diese flüchtigen organischen Basen verbinden sich indessen mit Platinchlorid zu einem dem Platinsalmiak entsprechend zusammengesetzten Salz, welches stets auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthält. Verfährt man daher mit denjenigen Substanzen, welche solche organische Basen liefern, wie gewöhnlich bei der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will, und wägt nur das erhaltene Platin, so braucht man sich nicht weiter zu bekümmern, welche organische Base bei der Zersetzung entstand, sondern hat nur auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff zu berechnen. Da übrigens die Platindoppelsalze einiger dieser flüchtigen organischen Basen in Alkohol leichter löslich sind, als der Platinsalmiak, so wendet man statt des gewöhnlichen Aetherweingeistes zum Auswaschen des Platinsalzes Aether an, welcher nur mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt ist. (Hofmann.)

Man hat verschiedene Abänderungen der Methode der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will

in Vorschlag gebracht, welche indessen grossentheils nicht als Verbesserungen angesehen werden können. So hat man für den Kugelapparat zur Aufsammlung des Ammoniaks andere Formen ausgedacht, welche an Zweckmässigkeit und Einfachheit den Fig. 78 abgebildeten nicht erreichen. Statt der Salzsäure sind andere Flüssigkeiten zur Aufnahme des Ammoniaks angewendet worden (z. B. alkoholische Weinsäurelösung), ohne dass jedoch nachgewiesen wurde, dass damitrichtige Resultate erhalten werden.

Folgendes von Péligot^{*)} beschriebene Verfahren möchte indessen in allen den Fällen mit Vortheil anzuwenden seyn, in welchen es sich weniger um möglichst grosse Genauigkeit, als um schnelle Ausführung handelt, insbesondere daher in der Technik.

Die Verbrennung mit Natronkalk wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, das frei werdende Ammoniak aber in einem gemessenen Volumen verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt aufgefangen. Péligot nimmt auf 1 Liter Wasser 61,25 Grm. Schwefelsäurehydrat.

Mit der gleichen Menge dieser verdünnten Säure wird eine Auflösung von Kalk in Zuckerwasser titrirt, indem man erstere mit Lackmustinctur röthet und so lange tropfenweise die Kalklösung zusetzt, bis die rothe Farbe in blau eben übergegangen ist. Die Kalklösung wird hierbei aus einem graduirten Tropfglas ausgegossen und die zur Neutralisation verbrauchte Menge angedeutet. Verfährt man in gleicher Weise mit der Schwefelsäure, in welcher man das Ammoniak aufgefangen hat, so wird weniger Kalklösung zur Neutralisation erforderlich seyn und man erfährt hierdurch, wieviel Schwefel-

^{*)} Journ. de Pharm. et de Chim. T. XI, p. 334.

säure durch das Ammoniak neutralisirt wurde; und zwar entspricht der Differenz eine der Menge des Kalks äquivalente Menge von Ammoniak.

Man muss daher folgende drei Werthe kennen:

- 1) Die Gewichtsmenge von Ammoniak, welche 1 Volumen Schwefelsäure sättigt, was aus dem specifischen Gewicht der Schwefelsäure bekannt ist (*a*).
- 2) Die Anzahl der Raumtheile der Kalklösung, welche das gleiche Volumen Schwefelsäure neutralisirt (*b*).
- 3) Die Anzahl der Raumtheile der Kalklösung, welche dasselbe Volumen Schwefelsäure nach der Absorption des Ammoniaks zur Sättigung erfordert (*c*).

Man hat hiernach die Gewichtsmenge des von der Schwefelsäure aufgenommenen Ammoniaks:

$$x = \frac{b - c}{b} \times a.$$

Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen.

Die organischen Basen verbinden sich mit Chlorwasserstoffsäure zu Salzen, in welchen, wie in den Chlormetallen, das Chlor durch Silberoxydlösung gefällt und als Chlorsilber gewogen werden kann. Häufig kommt aber in organischen Verbindungen das Chlor in einer Form vor, in welcher es mit Silberoxydlösung nicht ausgefällt wird, und erst nach Zerstörung der organischen Verbindung kann man in diesen Fällen das Chlor, mit Silber verbunden, in wägbarer Form erhalten.

Derartige chlorhaltige organische Verbindungen verbrennt man, gemengt mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, wobei das Chlor sich mit dem Alkalimetall vereinigt. Am einfachsten wendet man hierzu Aetzkalk