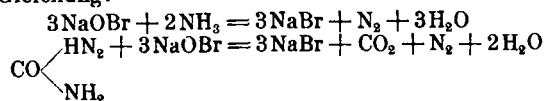


Ein neues Verfahren der volumetrischen Bestimmung des Ammoniak- und Harnstoffstickstoffes mit der Hypobromitmethode.

Von J. TILLMANS u. A. KRÜGER¹⁾.

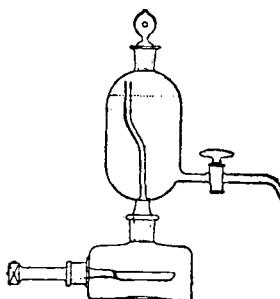
Mitteilung aus dem Städt. Nahrungsmitteluntersuchungsamt in Frankfurt a. M.
(Eingeg. 18.9. 1922.)

Unterbromige Säure und ihre Salze zersetzen bekanntlich Ammoniak und Harnstoff unter Entbindung von elementarem Stickstoff nach der Gleichung:



Um den gebildeten Stickstoff volumetrisch zu messen, hat man mehrfach Apparate konstruiert. Für die Ammoniakbestimmungen ist der bekannteste Apparat das Knop-Wagnersche Azotometer. Für die klinische Harnuntersuchung sind ferner verschiedene Apparate konstruiert worden, sogenannte Ureameter, z. B. der von Knop-Hüfner und der von Gade.

Im nachstehenden werden wir zeigen, daß der Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Backpulvern und anderen Stoffen nach Tillmans und Heublein²⁾ sich sehr gut für dieselben Zwecke verwenden läßt. Der Apparat hat den großen Vorzug grösster Einfachheit und leichter Handlichkeit. Die Konstruktion des Apparates ist leicht an Hand der nebenstehenden Abbildung³⁾ verständlich⁴⁾.



In dem tubulierten Unterteil ist ein um seine Achse drehbares Glasschiffchen vorhanden. Der zylindrische Oberteil ist mit einem Auslaufhahn versehen und besitzt in der Mitte ein Steigrohr, welches mit der Atmosphäre des Unterteiles kommuniziert. Der Oberteil ist mit einer gesättigten Kochsalzlösung von 3–4 cm unter der Oberkante der Steigrohre angefüllt und mit einem Stopfen von der äusseren Atmosphäre abgeschlossen. Die Wassersäule der in dem Oberteil befindlichen Kochsalzlösung ist bei geöffnetem Hahn bestrebt, herabzusinken; der Luftdruck muß ihr, um sie in der Röhre schwabend zu

erhalten, mit der gleichen Kraft entgegndrücken. Der Ausgleich zwischen den beiden Atmosphären innen und außen wird erreicht, wenn ungefähr 3–4 ccm Flüssigkeit aus dem sonst völlig geschlossenen Apparate ausgelaufen sind. Wird nun im Innern des Apparates Gas erzeugt, so muß unbedingt die gleiche Flüssigkeitsmenge ablaufen, damit das frühere Gleichgewicht wieder erreicht wird.

Für die Ausführung von Stickstoffbestimmungen wird nun folgendermaßen verfahren: Man bringt 30 ccm Bromlauge⁵⁾ in den unteren Teil des Apparates. In das ganz trockene Schiffchen werden 0,2–0,5 g der zu untersuchenden Substanz eingebracht und dann das Schiffchen fest eingesetzt. Es sei bemerkt, daß alle Schritte des Apparates gut eingefettet sein müssen. Die Verwendung der gesättigten Kochsalzlösung ist bei Kohlensäurebestimmungen deshalb erforderlich, weil die Löslichkeit der Kohlensäure durch das Kochsalz sehr stark reduziert wird. Für Stickstoffbestimmungen könnte man wegen der viel geringeren Löslichkeit des Stickstoffes in reinem Wasser wahrscheinlich ruhig Wasser verwenden, indessen haben wir auch für die Stickstoffbestimmung die gesättigte Kochsalzlösung beibehalten. Die Bromlauge muß, wie Vorversuche gezeigt haben, wegen der entstehenden Reaktionswärme vorher um etwa 10° unter die Außentemperatur abgekühlt werden. Die Bestimmung wird nun in folgender Weise vorgenommen: Sobald der Apparat in der geschilderten Weise zusammengesetzt ist, wird der Auslaufhahn des oberen Gefäßes geöffnet. Es fließen einige Kubikzentimeter Kochsalzlösung aus, welche wie schon oben erwähnt, der Schwere der in dem oberen Gefäß befindlichen Kochsalzlösung entsprechen. Nach kurzer Zeit hört das Tropfen aber vollständig auf. Nun wird der Hahn geschlossen, ein neues Glas unter den Hahn gestellt und das Schiffchen umgedreht, so daß die zu untersuchende Substanz in die Brom-

lauge fällt. Man öffnet nun sofort wieder den Hahn. Die Stickstoffentwicklung setzt sofort lebhaft ein. Vor den Versuchen standen die beiden Atmosphären im Innern und außen vollkommen im Gleichgewicht. Wird nun, wie bei der Stickstoffbestimmung, im Innern des Apparates Gas entwickelt, so müssen unbedingt genau so viel Kubikzentimeter Kochsalzlösung, welche man in einem trockenen Becherglas auffängt, ausfließen, wie im Innern Kubikzentimeter Stickstoffgas entstanden sind. Man verfährt nun so, daß man den Apparat, sobald das Tropfen nachlässt, mit Daumen und Zeigefinger an der Verbindungsstelle vom oberen und unteren Gefäß anfaßt und ihn, nachdem vorher der Hahn geschlossen ist, auf der Tischplatte kreisende Bewegungen ausführen läßt. Das in der Flüssigkeit noch hafende Gas wird dann ausgeschüttelt, und auf Öffnen des Hahnes tritt immer wieder Flüssigkeit heraus. Hüten muß man sich, das untere Gefäß mit der Handfläche anzufassen. Durch die Körperwärme würde das Gasvolumen im Innern ausgedehnt werden und damit zuviel Flüssigkeit auslaufen. Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis das Ausfließen der Kochsalzlösung vollkommen aufhört. Nun wird das abgelaufene Kochsalzvolumen mit Hilfe von guten Meßzylinern oder Büretten gemessen; es gibt ohne weiteres die im Innern des Apparates entwickelten Kubikzentimeter Stickstoff an. Um Gewichtsprozente Stickstoff aus dem Volumen zu finden, muß man es nach der Boyle-Mariotte-Gay-Lussacformel auf 0° und 760 mm Druck reduzieren. Die Temperatur der Außenluft und der Barometerstand müssen also abgelesen werden. Bezeichnet man mit v_0 das Volumen bei 0° und 760 mm Druck, mit v das abgelesene Volumen bei der betreffenden Temperatur und dem betreffenden Drucke, mit b den beobachteten Barometerstand, mit t die beobachtete Temperatur, so ist:

$$v_0 = \frac{v \cdot b}{760 \left(1 + \frac{t}{273}\right)}$$

Die Löslichkeit des Stickstoffes sowie das erste Verdunnen der inneren Atmosphäre durch das beim ersten Öffnen des Apparates ausfließende Wasser kann ebenso wie die Tension der Wasserdämpfe meistens vernachlässigt werden.

A. Bohrmann⁶⁾ hat alle Fehlerquellen des Apparates studiert und für die Berechnung der richtigen Werte aus den abgelesenen eine Formel aufgestellt, welche wir mit einer kleinen Abänderung auch für die Stickstoffbestimmung gebrauchen können, wenn man sich mit der Genauigkeit nicht begnügen will, die die oben geschilderte einfache Reduzierung ergibt. Die Formel lautet:

$$v_0 = \frac{v (0,9875 \cdot b - 0,8e) \cdot 273}{760 \cdot T}$$

In dieser Formel bedeutet v_0 , v , b dasselbe wie in der oberen Formel, e die Tension der Wasserdämpfe, welche jeweils aus Küsters Rechentabelle entnommen werden kann, T die absolute Temperatur, also $= t + 273$.

1 ccm Stickstoffgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,2505 mg. Die Kubikzentimeter sind also, um Milligramm zu erhalten, mit dieser Zahl zu multiplizieren.

Das Verfahren wurde nun auf verschiedene Ammoniaksalze angewendet. Die erhaltenen Werte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Um die Genauigkeit zu kontrollieren, wurde die ja völlig einwandfreie Ammoniakdestillation mit Magnesia in vorgelegte Schwefelsäure in der üblichen Weise als Kontrolle ausgeführt.

Art und Menge des untersuchten Salzes	ccm N 0° 760 mm	Entsprechend mg N	Gefunden % N	Gefunden % N bei der MgO-Dest.
0,25 g Ammonsulfat	42,15	52,78	21,11	21,25
0,2 g Ammocarbonat	28,89	36,12	18,06	18,03
0,2 g Chlorammonium		51,5	26,2	25,9
0,2 g Ammonitrat	28,98	35,92	17,96	17,50
0,2 g sek. Ammonphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	34,13	42,69	21,35	21,53
0,2 g Ammonalaun	4,96	6,17	3,06	—
0,6 g $\text{Al}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	15,14	18,94	3,32	3,18
0,4 g Ammonmolybdat	22,62	28,28	7,07	7,16
0,2 g Ammonoxalat	31,51	39,41	19,70	19,50

Es zeigt sich also, daß bei allen Salzen die Übereinstimmung zwischen dem Befinden in unserem Apparat und der viel umständlicheren und zeitraubenderen Magnesiadestillation eine praktisch völlig ausreichende ist. Nur beim Ammonitrat ist die Abweichung bei zwei Bestimmungen etwas größer gewesen. Möglicherweise erklärt sich das daraus, daß aus dem Nitrat-Ion Spuren anderer gasförmiger Verbindungen irgendwelcher Art mit abgespalten werden.

Für die schnelle Bestimmung des Gehaltes von Ammoniak in irgendwelchen trockenen Substanzen kann zweifellos der Apparat wertvolle Dienste leisten. Es können durch angelernte Hilfskräfte viele Bestimmungen nebeneinander bei Anwendung mehrerer Apparate in kurzer Zeit erledigt werden. Hat man bestimmte Arten von Bestimmungen immer wieder auszuführen, so kann natürlich auch die vorzunehmende Rechnung dadurch vereinfacht werden, daß man sie ein für allemal ausführt und entsprechende Tabellen aufstellt, aus denen die Prozente gleich abgelesen werden können.

¹⁾ Vgl. Inaugural-Dissertation der Universität Frankfurt a. M. von Adolf Krüger: Über die quantitative Bestimmung des Ammoniakstickstoffes in Ammoniaksalzen und des Harnstoffes mit Hilfe des Apparates von Tillmans-Heublein nach der Hypobromitmethode und Versuche zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren.

²⁾ Ztschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 34, 353–374 [1917].

³⁾ Die Abbildung ist der Abhandlung (vgl. Fußnote 2) in der Ztschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 34, 353 [1917], Verlag Julius Springer, entnommen.

⁴⁾ Der Apparat kann von der Firma Gustav Deckert in Frauenwald in Thüringen bezogen werden.

⁵⁾ 25 ccm Br werden in kleinen Mengen nach und nach in eine mit Eiskühlung Mischung von 1250 g $\text{H}_2\text{O} + 100$ g NaOH unter stetem Umrühren zugetragen. Die filtrierte Lauge wird in dunkler Flasche bei möglichst kühler Temperatur aufgehoben.

Zur Bestimmung des festen Harnstoffs geht man in ganz derselben Weise vor. In einem reinen Harnstoff wurden bei Anwendung von 0,05 g Substanz folgende Zahlen erhalten:

1. 18,25 ccm bei 0° 760 mm = 22,82 mg = 45,64% Stickstoff
 2. 18,60 ccm bei 0° 760 mm = 23,27 mg = 46,54% "
 3. 18,43 ccm bei 0° 760 mm = 23,04 mg = 46,08% "
- 1 mg Stickstoff entspricht 2,1427 mg Harnstoff.

Theoretisch ergibt chemisch reiner Harnstoff einen Gehalt von 46,67%. Mit dieser Theorie stimmt die mittlere Zahl gut überein. Die beiden anderen sind etwas zu niedrig. Es ist indessen schon bekannt, daß das Hypobromit bei der Harnstoffzersetzung neben dem entstehenden elementaren Stickstoff spurenweise mehrere andere Verbindungen bildet, die kein elementarer Stickstoff sind. Meist wird also eine Kleinigkeit zu wenig gefunden werden, indessen ändert dieser Umstand nichts an der Brauchbarkeit des Verfahrens für die klinische Harnuntersuchung, da es in der Praxis auf so große Genauigkeit wohl nicht ankommt. Wo dies aber doch der Fall ist, kann der Harnstoff auch noch auf andere Weise genauer bestimmt werden.

Liegt nun aber Harnstoff nicht in fester Form, sondern in Lösungen vor, wie dies ja bei der klinischen Harnuntersuchung stets der Fall ist, so ergibt sich zunächst eine Schwierigkeit: Das Glasschiffchen des Apparates, welches zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz dient, faßt bei der ursprünglichen Konstruktion nur 5 ccm, so daß nur eine recht kleine Menge zur Untersuchung angewandt werden könnte.

Die Schwierigkeit kann aber durch eine kleine Umänderung des Apparates behoben werden. Anstatt mit dem Glasschiffchen wird der seitliche Tubus des Reaktionsgefäßes mit einem Gummistopfen verschlossen. Auf die obere Öffnung des zylindrischen Oberteiles wird mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens ein kleiner Tropfrichter aufgesetzt, dessen Spitze im Innernraum des Gefäßes gerade über der Öffnung des senkrecht hochführenden Steigrohres steht. Bei geöffnetem Auslaufhahn kann man jetzt mit Hilfe des Tropfrichters durch das Steigrohr hindurch Flüssigkeit in das Reaktionsgefäß befördern. Hat man vorher das Gleichgewicht eingestellt, so fließt, wie man durch einen Versuch leicht feststellen kann, genau so viel Flüssigkeit aus, wie durch den Tropfrichter zugebracht wird (natürlich muß das Auslaufrohr des Tropfrichters ganz mit der Flüssigkeit, die zugegeben werden soll, gefüllt sein).

Zur Analyse von Harnstofflösungen wurde nun so verfahren, daß zu der Harnstofflösung, die sich in dem Reaktionsgefäß befand, durch den Tropfrichter die gekühlte Bromlauge zugegeben wurde.

0,05 g Harnstoff in 5 ccm H₂O gelöst, wirkten auf 30 ccm Bromlauge von 22° unter Temperaturerhöhung von 4,5° ein. Durch einen Versuch wurde vorher festgestellt, daß die auf 22 – 4,5 = 17,5° gekühlte Bromlauge während der Zeit, in welcher sie aus dem Tropfrichter in das Untergefäß A fließt, um 3° sich wieder erwärmt. Es wurde daher nicht auf 17,5° sondern auf 14,5° gekühlt. Die Bromlauge wurde in einem graduierten Röhrchen genau gemessen und diese Menge hernach dann von dem Volumen der insgesamt ausgetriebenen Menge Sperrflüssigkeit in Abzug gebracht.

1. 5 ccm Lös. (= 0,05 g Subst.) = 18,20 ccm red. = 22,76 mg = 45,52% Harnstoff-N
2. 5 ccm Lös. (= 0,05 g Subst.) = 17,70 ccm red. = 22,13 mg = 44,26% Harnstoff-N
3. 5 ccm Lös. (= 0,05 g Subst.) = 17,93 ccm red. = 22,42 mg = 44,84% Harnstoff-N

Auch hier liegen also die Werte innerhalb der Fehlergrenzen.

Der Harnstoffgehalt der oben angewandten Lösung (0,05 g in 5 ccm H₂O) entspricht ungefähr dem durchschnittlichen Prozentgehalt des gesamten innerhalb eines Tages vom Menschen ausgeschiedenen Harnes (1–2% Harnstoff). Nun enthält aber der in verschiedenen Zeiten ausgeschiedene Harn durchaus nicht immer dieselbe Menge Harnstoff; nicht selten findet man, daß er bedeutend weniger enthält. Für den Kliniker wird es häufig von Wert sein, namentlich beim pathogenen Harn, auch den Gehalt an kleineren Mengen von Harnstoff quantitativ zu verfolgen. Auch hier leistet der Apparat recht gute Dienste, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

Angewandte Harnstoff-lösung ccm	Gas-volumen entw.	Gas-volumen reduz.	Harnstoff-N mg	% Gehalt der Lösung an Harnstoff	
				gef.	ber.
5	19,2	17,13	21,43	0,92	1,0
10	19,3	17,22	21,54	0,46	0,5
15	19,2	17,13	21,42	0,31	0,33
20	19,0	16,91	21,14	0,23	0,25
25	19,0	16,92	21,16	0,18	0,20
30	19,1	17,00	21,26	0,15	0,17
35	19,0	16,91	21,15	0,13	0,14
40	18,9	16,83	21,04	0,11	0,13
45	19,0	16,91	21,15	0,10	0,11
50	18,9	16,83	21,04	0,09	0,10

[A. 234.]

Rundschau.

Das Schicksal des deutschen montanistischen Hochschulunterrichtes in Przibram.

Die Behandlung der durch 70 Jahre deutsch gewesenen Przibramer Bergakademie (jetzt montanistische Hochschule) von Seiten des tschechischen Staates ist geradezu ein Schulbeispiel für die Art und Weise, wie deutsche Kulturgüter überhaupt von diesem Staate behandelt werden.

Die montanistische Hochschule in Przibram wurde im Jahre 1849 von Österreich (nicht von den Tschechen) für die gesamten nördlichen Länder der Monarchie, d. h. für Böhmen, Mähren, Schlesien und Galizien, also für Deutsche, Tschechen und Polen gegründet, und schon aus diesem Grunde war ihre Unterrichtssprache immer deutsch, damit sie von allen Bergstudenten aus diesen Ländern besucht werden konnte. Nach dem Umsturz im Jahre 1918 aber sollte es anders kommen.

Der Ministerpräsident der tschechischen Regierung, Dr. Benesch, hatte zwar in seinem der Entente beim Friedensschluß überreichten "Memoire III" feierlich versprochen, den Deutschen im Lande (deren man dreieinhalb Millionen zählt), ihre Hoch- und Fachschulen nicht wegzunehmen, aber dieses Versprechen übte keinerlei Hemmung auf die Absicht der tschechischen Regierung aus, die deutsche montanistische Hochschule zu tschechisieren.

Die deutschen Professoren der montanistischen Hochschule und der Rektor der Prager deutschen Technik, durch jahrelange Erfahrungen gewitzigt, sahen den Gang der Dinge voraus und waren bestrebt, für die deutsche Jugend des Landes einen montanistischen Unterricht zu retten; sie erschienen daher am 13. Mai 1919 beim Präsidenten der Republik, Dr. Masaryk, und baten ihn, wenn schon die deutsche montanistische Hochschule von Przibram tschechisiert werden müßte, doch seinen Einfluß dahin geltend zu machen, daß für die Deutschen an der Prager deutschen Technik eine montanistische Fakultät errichtet werden möge. Der Präsident empfing die Professoren auf das Zuvorkommendste, gab seiner Überzeugung dahin Ausdruck, daß ein deutscher montanistischer Unterricht in der Republik ermöglicht werden müsse und erklärte außerdem ausdrücklich, er wünsche, daß die deutsche montanistische Jugend ihre Studien im Inlande absolvieren möge. — Aber alles Bemühen war umsonst!

Am 5. August 1919 beschloß der Ministerrat der tschechischen Republik wider Recht und Billigkeit und wider alle Versprechungen die Tschechisierung der Przibramer montanistischen Hochschule. Nur noch drei Jahre lang durfte von den deutschen Professoren in deutschen Parallelkursen für diejenigen Hörer, welche ihre Studien deutsch begonnen hatten, in Przibram deutsch unterrichtet werden, d. h. solange, bis diese Hörer ihre Studien beendigt hatten. In der Zwischenzeit richteten sich die tschechischen Professoren, die vor dem Umsturz natürlich deutsch vorgetragen hatten, an der deutschen Hochschule häuslich ein. Jetzt, im Herbst 1922, sind diese drei Jahre abgelaufen, und an der ehemals deutschen Bergakademie wird heute nur noch tschechisch unterrichtet. Um die Worte des Präsidenten doch nicht ganz unerfüllt zu lassen, wurden zwar im Studienjahr 1919/20 an der deutschen technischen Hochschule in Prag die ersten zwei (vorbereitenden) Jahrgänge eingerichtet, und dort lehren jetzt die früher in Przibram gewesenen deutschen Professoren, aber das Studium eines Berg- und Hüttenmannes dauert vier Jahre lang, und gerade der 3. und 4. Jahrgang bringt die eigentlichen oder Hauptgegenstände dieses Studiums: Bergbaukunde, Markscheidekunde, Eisenhüttenkunde, Metallhüttenkunde usw. — Diese aber werden bisher nicht an der deutschen Technik gelehrt, weil die tschechische Regierung sich trotz aller von deutschen Abgeordneten und Senatoren eingebrachter Anträge, trotz aller Bitschriften und Memoranden, trotz aller Audienzen usw. bis jetzt noch immer nicht entschließen konnte, auch diese zwei abschließenden Jahrgänge an der Prager deutschen Technik einzurichten. Die jungen Montanisten, welche ihre Studien im Vertrauen auf die Versprechungen maßgebender Personen in Prag begonnen haben, sehen sich jetzt gezwungen, entweder in Przibram tschechisch weiter zu studieren oder ins deutsche "Ausland" zu gehen, um dort fertig zu werden.

Die widerrechtliche Wegnahme der deutschen Bergakademie ist nur ein kleiner Ausschnitt aus dem allgemeinen Bilde der gewaltigen Unterdrückung, welche das deutsche Volk im tschechischen Staate erfährt. Das Montanwesen, welches im Jahre 1919 noch zu 95% in deutschen Händen war, soll nach und nach in tschechische Hände hinübergespilt werden. Dazu wurde die montanistische Hochschule tschechisiert, dazu verweigert die Regierung deutschen Bergingenieuren, welche in Leoben absolviert haben, auch, wenn sie aus Deutschböhmen stammen, die Berechtigung, einen Bergbaubetrieb zu leiten, dazu gibt sie Geheimerlässe heraus, um die sprachlichen Kenntnisse der Bergingenieure auch bei Privatbergwerken unter ihre Kontrolle zu stellen und dazu verlangt sie, daß jede Übertragung von Berggerechtsamen nur mit ihrer Bewilligung geschehen darf.

So behandelt der tschechoslowakische "Freistaat" seine deutschen Bürger!