

Wissenschaftliche Beilage zum Programm des Falk-Realgymnasiums.
Ostern 1884.

Über die Methoden
den
Stickstoffgehalt in Nitroverbindungen
zu bestimmen.

Von
Dr. Paul Schellbach.

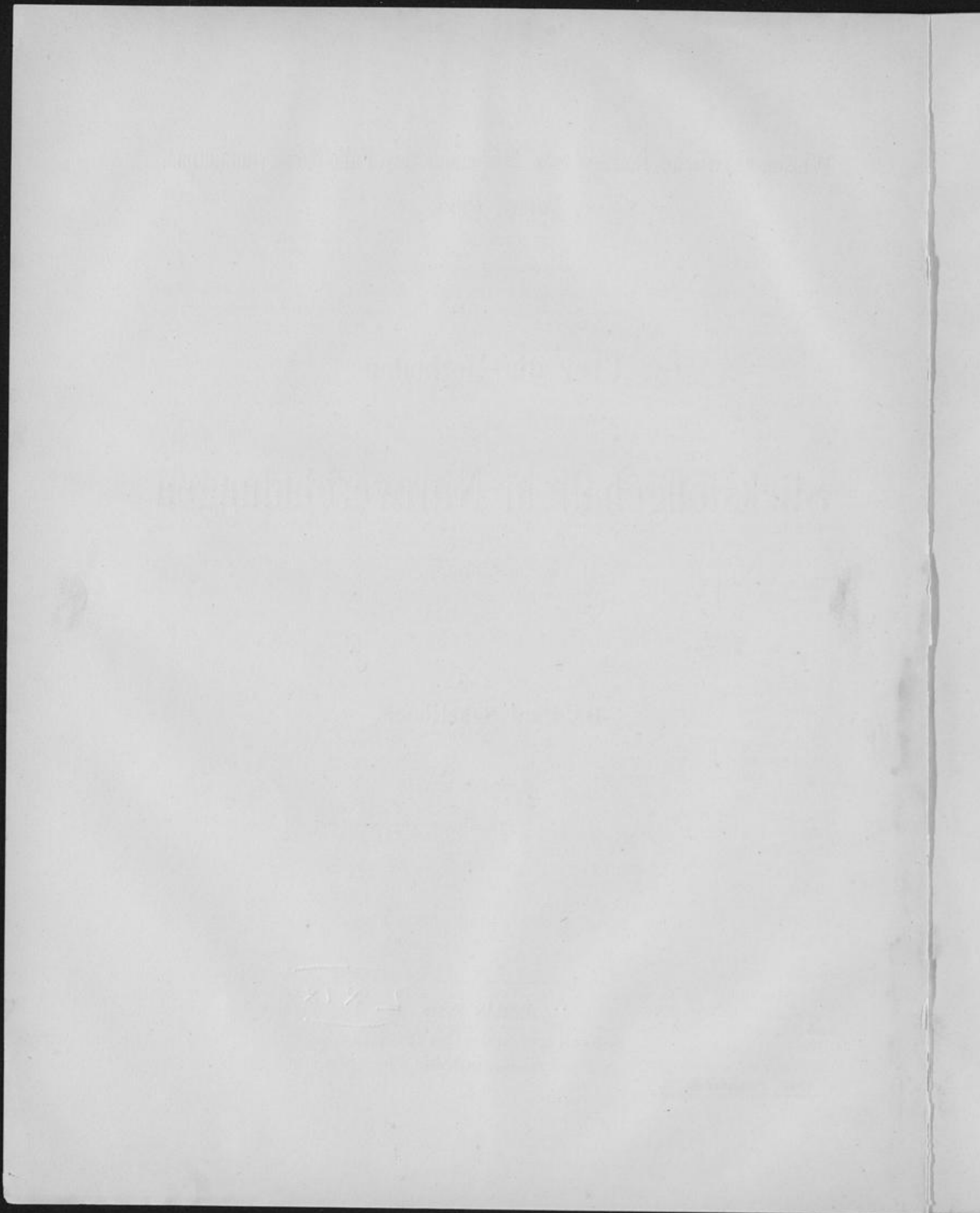
Mit eingedruckten Holzschnitten.

BERLIN 1884. L X I X
R. Gaertners Verlagsbuchhandlung
Hermann Heyfelder.

1884. Programm No. 96.

BERL
18 (1884)





Die Analyse der Nitroverbindungen, die sich leicht und unter Explosion zersetzen, insbesondere die der Schiefswolle und des Nitroglycerins, bietet mannigfache Schwierigkeiten.

Bei den in allerletzter Zeit erschienenen noch gewaltigeren Sprengmitteln, der Sprenggelatine und den Gelatine-Dynamiten, die wegen ihrer nicht geringen Vorzüge das Kieselguhr-Dynamit mehr und mehr verdrängen, wachsen die Schwierigkeiten, durch quantitative chemische Analyse deren Wert zu bestimmen, sehr erheblich, da dieselben mehrere, nicht wie die älteren explosiven Nitropräparate nur eine Art von Stickstoffverbindungen enthalten.

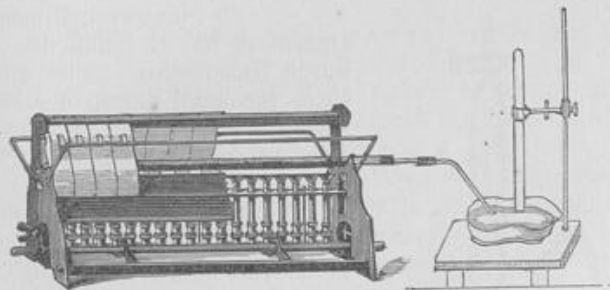
In Folgendem sollen die verschiedenen, zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Nitroverbindungen bisher veröffentlichten Methoden, sowie die über dieselben von mir gesammelten Erfahrungen behandelt werden.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen standen lange Zeit hindurch nur zwei hinreichend genaue Methoden zur Verfügung: die nach Dumas, bei der der Stickstoff in reinem Zustande abgeschieden, und sein Volum gemessen wird, und die Methode nach Varrentrapp und Will, bei der der Stickstoff in Ammoniak übergeführt, und dieses als Platinsalmiak resp. Platin, oder durch Neutralisation bestimmt wird.

Für die Analyse der explosiven Nitroverbindungen, die den Stickstoff an Sauerstoff gebunden enthalten, eignet sich, da die Oxyde des Stickstoffs nicht vollständig in Ammoniak verwandelt werden können, nur die Dumas'sche Methode.

Methoden der Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Die Bestimmung des Stickstoffs organischer Körper durch Elementar-Analyse nach Dumas gelangt in folgender Weise zur Ausführung. Siehe die nebenstehende Abbildung. In eine gläserne, an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre, von etwa 70—80 cm Länge, bringt man zuerst eine Schicht (etwa 20 cm) trockenes Natriumbicarbonat, hierauf reines Kupferoxyd (6 cm), weiter das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd (20—30 cm), endlich füllt man die Röhre mit vollkommen metallischem Kupferdrahtnetz (etwa 20 cm) an.



In das offene Ende der Verbrennungsröhre setzt man mittelst eines vorzüglich schließenden Korkes eine gebogene Gasableitungsröhre ein, welche in eine kleine Quecksilberwanne taucht.

Hierauf erhitzt man den hinteren Teil der Verbrennungsröhre, welcher das Natriumbicarbonat enthält, um durch die Kohlensäure alle Luft aus der Verbrennungs- und der Ableitungsröhre zu verdrängen. Man erkennt das daran, daß die entweichenden Gase nach wiederholtem Prüfen vollständig durch die Kalilauge eines Reagensglases absorbiert werden, welches man in die Quecksilberwanne eingeführt hat.

Nach Konstatierung der Abwesenheit von Luft bringt man an die Stelle des Reagensglases eine mit Quecksilber gefüllte, graduierte Gasmessröhre und läßt in letztere

mit der Pipette einige Kubikcentimeter concentrirter Kalilauge aufsteigen. Hierauf schreitet man zur Verbrennung.

Man erhitzt zuerst das metallische Kupfer und die reine Kupferoxydschicht im vorderen Teil der Verbrennungsröhre, dann allmählich das Gemenge.

Nach beendigter Verbrennung erhitzt man dann den noch intakten Teil des Natriumbicarbonats, um durch die entwickelte Kohlensäure allen Stickstoff aus der Verbrennungsröhre in die Gasmefsröhre überzuführen.

Alle Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbiert und es findet sich in der Gasmefsröhre nur reiner Stickstoff, der in der Substanz enthalten war. Hierauf bringt man die Gasmefsröhre in einen geräumigen Cylinder mit reinem Wasser, läßt einige Zeit stehen bis die Temperatur sich ausgeglichen, und notiert die Temperatur der umgebenden Luft und den Barometerstand.

Ans diesen Daten berechnet man das Gewicht (G) des Stickstoffvolums in Grammen nach der Formel:

$$G = \frac{V(h-w)}{760(1+0,0037t)} \cdot 0,0012562$$

in welcher

V das beobachtete Gasvolum in Kubikcentimetern,

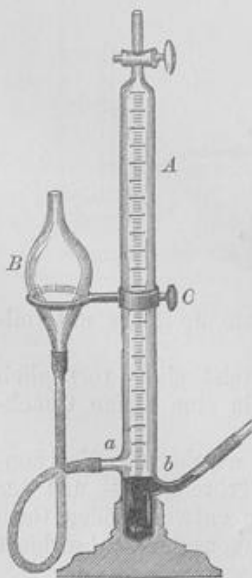
h den Barometerstand,

w die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeuten.

Die Zahl 0,0012562 ist das Grammgewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0° C. und 760 mm Barometerdruck.

Das Auffangen und Messen des Stickgases bei der Dumas'schen Methode ist mit mehrfachen Unannehmlichkeiten verknüpft, denn abgesehen davon, daß man einer erheblichen Menge von Kalilauge und Quecksilber bedarf, welche letzteres jedesmal gereinigt werden muß, sind die Prüfung der Kohlensäure auf einen etwaigen Luftgehalt, das Füllen und der Transport der Mefsröhre lästige Manipulationen, insbesondere dann, wenn derartige Stickstoffbestimmungen häufig vorzunehmen sind.

Zu einer verhältnismäßig bequem und leicht ausführbaren Operation hat H. Schiff das Auffangen und Messen des Stickgases durch Konstruktion eines höchst einfachen und handlichen Apparates gemacht, der in der Zeitschr. f. anal. Chem. VII (1868) 430 beschrieben wurde. Die nur wenig abgeänderte Form, in der das Azotometer von Schiff*) jetzt benutzt wird, zeigt nebenstehende Abbildung.



Auf die an ihrem oberen Ende mit Hahn versehene, unten geschlossene Mefsröhre A von 50 cm und 18 mm innerem Durchmesser, ist eine Teilung von 100 ccm in $\frac{1}{2}$ ccm aufgetragen. Die angesetzten kleinen Seitenröhren a und b sind etwa 6 mm weit, und stehen 20 mm von einander ab. Das von dem verschiebbaren Halter C getragene birnförmige Glasgefäß B ist mittelst Kautschuckschlauch mit der Seitenröhre a verbunden, und dient zum Füllen der Mefsröhre mit Kalilauge. Das Seitenrohr b steht durch ein kurzes Schlauchstück mit der in den Kork der Verbrennungsröhre eingesetzten Glasröhre in Verbindung.

Bei Anwendung von 50prozentiger Kalilauge kann das Stickgas als trocken in Rechnung gebracht werden.

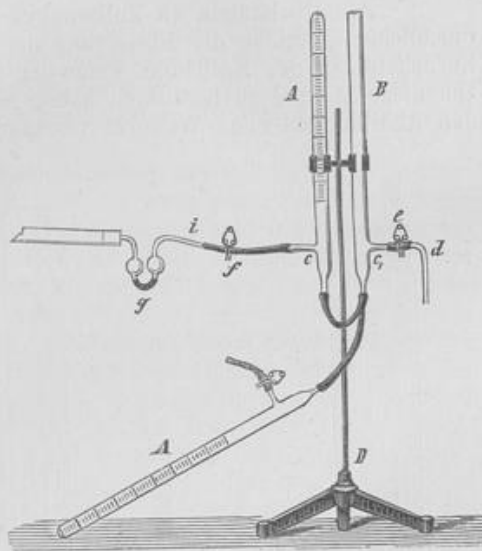
Den zur Entwicklung der Kohlensäure früher benutzten Döbereinerschen Apparat hat Schiff späterhin wieder verlassen und

*) Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. XIII (1880) S. 885.

ist zur Anwendung von Bleicarbonat oder Natriumbicarbonat zurückgekehrt. Die in ersterem Falle stofsweise vor sich gehende Kohlensäure-Entwicklung läßt eine Vermischung von Stickstoff und Kohlensäure eintreten und erfordert dann ein viel längeres Auswaschen der Röhre.

Ein von Zulkowsky*) 1876 konstruiertes Azotometer fand als bequem und praktisch in den Laboratorien sehr rasch Eingang, dasselbe zeigt nebenstehende Abbildung. Es

besteht aus zwei, senkrecht in einem Stativ befestigten Röhren *A* und *B* von 18 mm Weite und 58 cm Länge; ihr trichterförmiges unteres Ende, das an der engsten Stelle 9—10 mm inneren Durchmesser hat, erweitert sich bis zu 12 mm Durchmesser. In einem Abstände von 44 cm vom oberen Ende aus gerechnet, sind bei *c* und *c'* 4 cm lange Glasröhrchen von 6 bis 7 mm äußerem Durchmesser angeblasen. Das Rohr *A*, das Mefsrrohr, ist oben zugeschmolzen und mit einer Kubikcentimeter-Teilung versehen, die sich bis auf 80 cm erstrecken kann. Das Rohr *B*, das Füllrohr, ist oben offen, und dient zum Einfüllen der Kalilauge. Beide Röhren sind durch einen Kautschuckschlauch von 8 mm innerem Durchmesser mit einander verbunden. Durch Öffnen des Quetschhahns *e* kann Kalilauge durch das Röhrchen *d* abgelassen werden.



Das Rohr *c* steht durch den Kautschuckschlauch *i* mit der in den Kork der Verbrennungsröhre befestigten Sicherheitsvorrichtung *g* in Verbindung. Einige Quecksilbertröpfchen in *g* sollen verhindern, daß bei träger Gasentwicklung Kalilauge in die Verbrennungsröhre zurücksteigt.

Um die Röhren *A* und *B* mit Kalilauge zu füllen senkt man das Mefsrrohr *A* so tief als möglich, und gießt in das Füllrohr *B*, das in seiner senkrechten Stellung im Stativ *D* verbleibt, Kalilauge bis *c'* ein. Ist alle Luft durch *B* entwichen, so bringt man das Mefsrrohr wieder in seine senkrechte Stellung und verbindet es durch den Kautschuckschlauch *i* mit der Sicherheitsvorrichtung *g* und öffnet den Quetschhahn *f*.

Nun entwickelt man durch Erhitzen des Natriumbicarbonats einen Kohlensäurestrom, welcher die Luft aus der Verbrennungsröhre zu verdrängen hat. Dieses Gasgemisch tritt in das Mefsrrohr *A* ein, wobei sich die nach der Absorption der Kohlensäure zurückbleibende Luft in dem oberen Teil der Mefsröhre ansammelt, und in dem Maße Kalilauge in das Füllrohr *B* verdrängt.

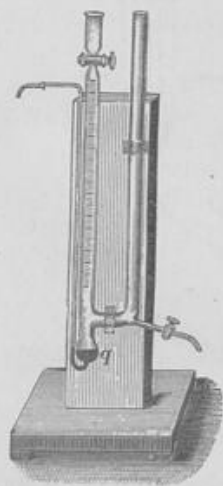
Von Zeit zu Zeit wird die angesammelte Luft aus der Mefsröhre entfernt, und zwar indem man dasselbe in eine nach abwärts gerichtete geneigte Lage, wie aus der Abbildung ersichtlich, versetzt, wodurch alle Luft durch das Füllrohr entweicht und die Kalilauge in das Mefsrrohr zurücktritt. Die in dem Verbindungsschlauch etwa zurückbleibenden Luftblasen werden durch Zusammendrücken des Schlauchs mit den Fingern entfernt.

Ein 3—4 maliges Überleeren ist in der Regel genügend um die Luft zu entfernen. Das in der Mefsröhre angesammelte Stickgas treibt einen Teil der Kalilauge in das Füllrohr. Durch zeitweiliges Ablassen der Kalilauge aus *d* ermäßigt man den im Apparat herrschenden Druck.

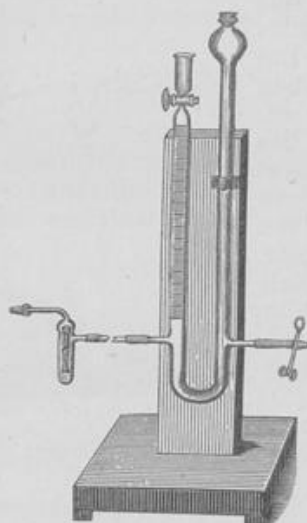
*) Annal. Chem. u. Pharm. Bd. 182 (1876) S. 296.

Ist die Verbrennung beendet, sämtliches Stickgas durch weitere Zersetzung des Natriumbicarbonats in das Mefrohr getrieben, so wird nach erfolgter Schließung des Quetschhahns *f* das Azotometer ausgeschaltet und an einen Ort mit konstanter Temperatur gestellt. Schliesslich füllt man das Füllrohr mit der gleichen Kalilauge völlig an, bestimmt deren Temperatur, läßt aus dem Seitenröhrchen *c'* soviel Kalilauge austreten bis ihr Stand in beiden Röhren *A* und *B* in eine Ebene fällt und liest das erhaltene Stickgasvolum ab.

Als Übelstände an Zulkowskys Azotometer haben sich herausgestellt: die Unbequemlichkeit, welche die Entleerung der mit Luft gefüllten Mefröhre verursacht, und das Zurücksteigen der Kalilauge, wenn der Gasstrom nicht ziemlich lebhaft unterhalten wird. Um diese Mängel zu beseitigen haben Schwarz*) und Ludwig**) den Apparat in der aus den Abbildungen ohne Weiteres verständlichen Weise modifiziert.



Azotometer nach Schwarz.



Azotometer nach Ludwig.

Schwarz findet einen besonderen Vorzug seines Apparates darin, daß mit demselben die Verbrennung der stickstoffhaltigen Substanz ganz langsam durchgeführt werden kann, da das Quecksilber in dem Becher *q* das Zurücksteigen der Kalilauge absolut unmöglich macht. Diese langsame Verbrennung bietet den Vorteil, daß sich dem Stickgase keine unabsorbierte Kohlensäure beimischt, und ist von besonderem Werte bei der Verbrennung explosiver und sehr flüchtiger Substanzen.

Bei dem von Ludwig modifizierten Azotometer findet sich, um das Zurücksteigen der Kalilauge zu verhindern, ein Bunsensches Kautschuckventil eingeschaltet.

Eine weitere Vereinfachung der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung ist von Zulkowsky***) dadurch erreicht worden, daß er eine beiderseitig

offene Verbrennungsröhre und ein mit dieser in Verbindung gesetztes, mit Natriumbicarbonat gefülltes, als Kohlensäure-Generator dienendes kurzes Glasrohr, von der Weite der Verbrennungsröhre, über das ein Rohr von starkem Eisenblech geschoben werden kann, anwendet. Eine in dieser Weise vorgerichtete Verbrennungsröhre gestattet die Einführung der Substanz in Schiffchen und dient für eine größere Anzahl von Bestimmungen, bis es endlich durch Hitze unbrauchbar geworden. In 1—1½ Stunden kann eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden. Durch die Anwendung eines über den Kohlensäure-Generator zu schiebenden Eisenblechrohrs wird die Ungleichmäßigkeit des bei der Zersetzung des Natriumbicarbonats entwickelten Kohlensäurestroms beseitigt; diese, nicht eine zu schwache Kohlensäure-Entwicklung, veranlaßt das mitunter vorkommende Zurücksteigen der Kalilauge.

Bei direkter Erhitzung des Natriumbicarbonats beschränkt sich die Kohlensäure-Entwicklung wegen des schlechten Leitungsvermögens des Glases vornehmlich auf den Teil des Bicarbonats der von der Flamme getroffen wird, die Gasentwicklung wird sehr bald schwach und hört mitunter fast ganz auf. Schiebt man aber im Anfang, wo die Luft aus dem Apparate zu vertreiben ist, das Eisenblechrohr nur soweit über den Gene-

*) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. XIII (1880) S. 771.

**) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. XIII (1880) S. 883.

***) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. XIII (1880) S. 1096.

rator, daß die Hälfte des Bicarbonats von ihm bedeckt wird, und stellt den Brenner am Ende des Rohres auf, so wird nur die Hälfte der Kohlensäure, und zwar mit größter Gleichförmigkeit entwickelt. Erst wenn sich Stickgas zeigt, darf die Kohlensäure-Entwicklung unterbrochen werden, was einfach durch Entfernung des Brenners und des Eisenblechrohrs erreicht wird. Durch die absorbierende Wirkung der Kalilauge entsteht nämlich ein Vacuum in der Verbrennungsröhre, welches, wie direkte Versuche ergeben haben, ein Einsaugen von etwas Luft zur Folge hat.

Ist die Verbrennung zu Ende, so wird das Eisenblechrohr über den ganzen mit Bicarbonat beschickten Generator geschoben und durch Erhitzung die weitere Kohlensäure-Entwicklung veranlaßt, bis das Gasvolum im Mefsröhr keine Zunahme erfährt. Zu allem Überflufs ist noch zwischen Verbrennungsröhr und Azotometer ein kleines Bunsensches Ventil eingeschaltet.

Um die Entleerung der Mefsröhre zu vermeiden, wird das mit Kalilauge gefüllte Azotometer auf dem Stative so weit emporgehoben, daß die nach abwärts gekehrte Mefsröhre mit der Horizontalen einen Winkel von etwa 30° bildet. Sobald die Mefsröhre mit der Verbrennungsröhre verbunden, entfernt man den Quetschhahn und nun tritt die verdrängte Luft und die entwickelte Kohlensäure nicht, wie es früher der Fall, in die Mefsröhre, sondern in das Füllrohr.

Explosive Substanzen können nicht in einer beiderseitig offenen Verbrennungsröhre im Schiffchen verbrannt werden, da in diesem Falle die möglichst innige Vermengung der Substanz mit einer beträchtlichen Menge von Kupferoxyd, die unbedingt notwendig, nicht ausführbar ist. Aber die von Zulkowsky empfohlene einfache Vorrichtung einen gleichförmigen Kohlensäurestrom zu erzielen, ist auch bei Benutzung einer einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsröhre anwendbar und durchaus zu empfehlen, man braucht nur letzterer eine solche Länge zu geben, daß ihr mit Natriumbicarbonat beschicktes geschlossenes Ende aus dem Verbrennungsofen völlig herausragt und über diesen Teil ein Eisenblechrohr zu schieben.

Bei den von mir ausgeführten Stickstoffbestimmungen nach Dumas' Methode wurde anfänglich ganz in der von ihrem Autor angegebenen Weise operiert, doch unter Benutzung einer etwa 1 Meter langen Verbrennungsröhre und eines dem entsprechend langen Verbrennungsofens. Zur Erleichterung der Arbeit fand später, seiner einfachen und handlichen Form wegen, das Azotometer von Schiff Verwendung, und da dieser Apparat die mit dem Auffangen und Messen des Stickgases verbundenen Unbequemlichkeiten völlig beseitigt, wurde von einer Prüfung der beschriebenen anderen in Vorschlag gebrachten, diesem Zwecke dienenden Apparate Abstand genommen. Zulkowskys Vorschlag, den das Bicarbonat enthaltenden Teil der Verbrennungsröhre mit einem Rohr von starkem Eisenblech zu umhüllen und aus dem Verbrennungsofen herausragen zu lassen, hat sich gut bewährt und verdient durchaus Beachtung.

Bei der erforderlichen beträchtlichen Länge des Verbrennungsofens, der von mir benutzte trägt 42 Bunsensche Brenner, macht sich die sehr hohe Temperatur, die der Ofen bald annimmt, in höchst unangenehmer Weise bemerkbar, insbesondere wenn die Brenner mit der einfachen Hahnkonstruktion versehen sind, bei der der Hahngriff aus einem nahe der Brennröhre befindlichen, einen stumpfen Winkel bildenden Messingdraht besteht. Diese Griffe sowie die Messingdrähte der Luftregulierungs-Hülsen werden derartig heiß, daß man dieselben nicht anfassen kann, ohne sich zu verbrennen; und selbst mit Zuhilfenahme einer Zange lassen sich infolge der Ausdehnung des Metalls die Hähne und Hülsen häufig nur äußerst schwer in gewünschter Weise drehen.

Diese Übelstände werden vollständig beseitigt, wenn man etwa 3 cm lange, aus Asbestpapier mittelst Wasserglas als Klebmittel gefertigte Asbeströhren von der Weite der Brennröhren 2 cm tief in letztere einsetzt. An den 1 cm aus den Brennern herausragenden Teil dieser Asbeströhren sind mittelst Wasserglaslösung 1 cm hohe und 3 cm dicke Asbestringe geklebt. Diese Asbesthülsen werden ausgeglüht und mit der Feile und

Schmirgelpapier geglättet; dieselben besitzen durchaus genügende Festigkeit und schützen in ausgezeichneter Weise die Brennröhre gegen Erwärmung. Nur in allernächster Nähe der Flamme tritt eine Erwärmung der Asbesthülsen ein. Um indessen die von den Flammen und Eisenteilen des Verbrennungsofens ausgestrahlte Wärme von den Brennröhren fern zu halten, ist es notwendig, zwischen den Köpfen und Röhren der Asbesthülsen einen mit Löchern, entsprechend der Brennerzahl, versehenen und den Dimensionen des Verbrennungsofens angepaßten Streifen von circa 4 mm starker Asbestpappe einzuschalten. Diese Einrichtung hat sich vorzüglich bewährt. Die Brennröhren werden kaum merklich warm und die Gas- wie Luftregulierung gelingt ohne jede Schwierigkeit. Auch andere Teile des Verbrennungsofens durch Asbestbekleidung vor Erhitzung zu schützen dürfte sich empfehlen, insbesondere vor den Chamottekacheln auf der dem Experimentierenden zugekehrten Seite, eine etwa 4 mm dicke und 50 cm hohe Asbestpappe von der Länge des Verbrennungsofens aufzustellen.

Die Verbrennung von Nitroglycerin und Schiefswolle bei der Elementar-Analyse nach Dumas ist eine durchaus ungefährliche Operation und bietet keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man vom Nitroglycerin weniger als 0,2 g und von der Schiefswolle nicht mehr als 0,3 g verwendet und für eine möglichst gleichmäßige Verteilung dieser Substanzen mit einer beträchtlich langen Schichte von Kupferoxyd sorgt.

Hefs*) verwendet zur Verbrennung von Nitroglycerin 0,13 g bis 0,15 g des über Chlorcalcium im Exsiccator wohl getrockneten Präparates, mischt dasselbe in einem trockenen Glaskölbchen mit soviel Kupferoxyd, daß das Gemisch in der Verbrennungsröhre eine mindestens 30 cm lange Strecke einnimmt, spült zweimal mit Kupferoxyd nach und setzt auf das Waschpulver eine 20 cm lange Schichte körniges Kupferoxyd auf. Die übrige Anordnung der Beschickung der Verbrennungsröhre bleibt die gebräuchliche. Am geschlossenen Ende eine etwa 15 cm lange Schichte von Natriumbicarbonat, 10 cm körniges Kupferoxyd, dann 30 cm Gemisch, etwa 3 cm Kupferoxyd zum Ausspülen des Glaskölbchens, 20 cm körniges Kupferoxyd und endlich 15 cm vollkommen metallische Kupferdrahtnetz-

Während man die erste Hälfte des Natriumbicarbonats zu erhitzen beginnt, dann während das Kupfer und das Kupferoxyd in Glut gebracht werden, muß der Teil der Verbrennungsröhre, welcher die Substanz enthält, durch Blechschirme vor der strahlenden Hitze sorgfältig geschützt werden. Ist die Mischung des Nitroglycerins mit dem Kupferoxyd mit der erforderlichen Sorgfalt vorgenommen, so geht die Verbrennung so ruhig und gleichmäßig vor sich, daß in je 3 Sekunden etwa eine Gasblase in das Mefrohr aufsteigt.

Nachdem man das Gasvolum in dem Mefrohr abgelesen, läßt man in dasselbe einige Luftblasen eintreten und schüttelt das Gemenge mit der Kalilauge im Rohre. Lassen sich in der aus der Mefröhre gegossenen Lauge auch nur Spuren von Salpetersäure oder salpetriger Säure nachweisen, so war dem Stickgase Stickoxydgas beigemischt. Die Analyse ist in diesem Falle unbedingt zu verwerfen.

Stickoxydgas tritt auf, wenn die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyd nicht mit der erforderlichen Sorgfalt vorgenommen, wenn zu viel Substanz verwendet wurde, wenn die Luft nicht vollständig durch Kohleensäure verdrängt war, oder endlich wenn die Verbrennung zu rasch vor sich ging.

Bei Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln weichen zwei Stickstoffbestimmungen in dem nämlichen Nitroglycerin nicht über 0,2 pCt. von einander ab. Auch Hampe**) hat bei seinen Analysen von Nitroglycerin resp. Nitroglycerin-Präparaten mittelst Elementar-Analyse nach Dumas gleich günstige Resultate erhalten.

Eder***), der 1879 eine Arbeit über die chemische Zusammensetzung des Pyroxylins und die Formel der Cellulose veröffentlichte, hat den Stickstoffgehalt in der Schiefs-

*) Mitteil. aus dem chem. Lab. des techn. u. administr. Militär-Comité. 1874. S. 545. Ebenso Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 13 (1874) S. 257.

**) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preufs. Staate. Bd. XXXI (1883).

***) Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. XIII (1880) S. 169.

wolle anfangs auch nach Dumas'scher Methode bestimmt, unter Anwendung der von Hefs empfohlenen Vorsichtsmafsregeln. Die erhaltenen Resultate differierten aber häufig um 0,5 pCt., ja sogar noch mehr, trotz sorgfältigsten Arbeitens. Auch bei den von mir ausgeführten Analysen haben sich anfänglich ähnliche Differenzen ergeben, doch sind später, als über das aus dem Verbrennungsofen herausragende, und mit Natriumbicarbonat beschickte zugeschmolzene Ende der Verbrennungsröhre ein Rohr von starkem Eisenblech geschoben, und die Verdrängung der Luft aus der Verbrennungsröhre durch Kohlensäure in vollkommenerem Mafse erreicht wurde, diese Differenzen niemals über 0,3 pCt. gestiegen. Bei den von mir ausgeführten Verbrennungen von Schiefswolle ist niemals eine stofsweise Gasentwicklung eingetreten, vollkommen ruhig und in gleichmäfsig langsamen Tempo hat sich die Verbrennung der Schiefswolle vollzogen. Bei Anwendung eines Kohlensäure-Entwicklungs-Apparates, der vollkommen luftfreie Kohlensäure liefert, werden sich noch günstigere Resultate erzielen lassen.

Walter Hempel*) hat die Dumas'sche Methode wesentlich modifiziert. Er führt die Verbrennung statt im Kohlensäure-Strom im vollkommenen Vacuum aus, das er mittelst einer Töplerschen Quecksilber-Luftpumpe herstellt.

Auf diese Weise ist es möglich — vorausgesetzt, dafs man nach der Verbrennung die Röhre wieder völlig entleert und die Verbrennungsprodukte auffängt — Kohlensäure und Wasser zu wägen, den Stickstoff zu messen.

Für die Analyse des Nitroglycerins hat sich das Verfahren als vorzüglich brauchbar erwiesen, es gestattet, da das Nitroglycerin auch im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich verdampft, dasselbe in einem Schiffchen abzuwägen und direkt mit Kupferoxyd zu mischen. Man beschickt die Verbrennungsröhre, die nur etwa 20 cm lang zu sein braucht, mit einer etwa 6 cm langen Schicht Kupferpulver und einer ebenso langen Schicht von Kupferoxyd, führt das Schiffchen ein, füllt die Röhre mit Kupferoxyd an und zieht sie zu einem Bajonet aus. Nachdem die Röhre luftleer gepumpt, wird dieselbe vom metallischen Kupfer aus langsam zum Glühen erhitzt. Bei 290 mm Druck innerhalb der Verbrennungsröhre verbrennt das Nitroglycerin noch ohne Explosion.

Die von Hempel gegebenen Beleg-Annalysen sind sehr genaue.

Die Darstellung des Kupferpulvers geschieht nach Hempel in folgender Weise:

Man reduziert grobkörniges, ausgiesiebtes Kupferoxyd in einer engen Verbrennungsröhre bei schwacher Rotglut mit Wasserstoff, glüht das reduzierte Kupfer in einem Strom von Stickstoff aus und läfst erkalten. Man erreicht dies leicht, indem man nach der Reduktion, während die Röhre noch stark glüht, sofort 1—1½ Liter getrocknete Luft darüber leitet. Der Sauerstoff der Luft oxydiert hierbei das dem Eintritt derselben zunächst liegende Kupfer in einer Schichtlänge von noch nicht 5 cm Länge. Hat man eine Schicht von etwa 15 cm Kupferoxyd reduziert, so erhält man für eine Analyse hinlänglich genug metallisches Kupferpulver, welches im reinen Stickstoff ausgeglüht ist; man läfst dasselbe im langsamen Luftstrom erkalten und erhält dabei den dem Eintritt der Luft zugewandten Röhrenteil etwas länger im Glühen.

Der zur Reduktion verwendete Wasserstoff mufs durch Waschen mit einer Lösung von Kaliumpermanganat von Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Kohlenwasserstoffen befreit sein. Das so dargestellte Kupferpulver hält keine Spur von Wasserstoff mehr zurück; bei seiner Verbrennung zu Kupferoxyd wird kein Wasser gebildet. Das so bereitete Kupferpulver vermag schon in einer Schicht von 5—8 cm Länge selbst im Vacuum mit vollständigster Sicherheit das bei der Verbrennung der am stärksten nitrierten Verbindungen frei werdende Stickoxydgas vollständig zu zerlegen, was in der Luftleere mit den gebräuchlichen Kupferspiralen nicht möglich ist.

Aufserordentlich bequem ist es, die Reduktion der Kupferspiralen resp. Kupferdrahtnetze nach A. W. Hofmanns Vorgange mittelst Methyl-Alkohol zu bewirken. Man

*) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 17 (1878) S. 409.

taucht dieselben, nachdem sie zum starken Glühen erhitzt worden, in ein Reagenzglaschen, in welchem etwas Methyl-Alkohol im Sieden erhalten wird. In wenigen Augenblicken ist die vollständige Reduktion erreicht.

Die Töplersche*) Quecksilber-Luftpumpe.

Dieses Instrument, das weder Hähne noch Ventile, noch schädlichen Raum besitzt, ist von unübertrefflicher Einfachheit und Leistungsfähigkeit, gleichwohl aber selbst den Physikern von Fach ungenügend bekannt, wie die neueren Lehrbücher der Physik zeigen, die den Apparat nicht erwähnen.

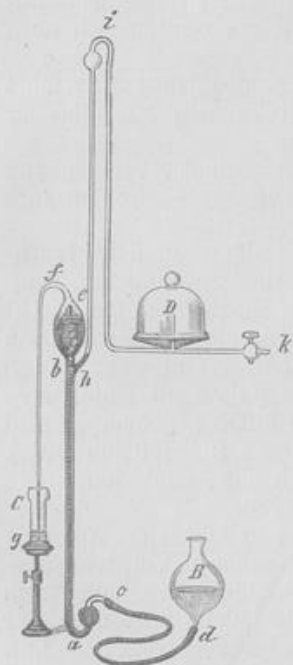
Die Luftpumpe ist kombiniert aus drei Barometern, von denen zwei als Ventile wirken, während das dritte analog der Geißlerschen Quecksilber-Luftpumpe in eine dickwandige Kugel ausläuft, welche zur Erzeugung der Luftleere dient.

Das weite Glasrohr *ab*, welches in die Glaskugel *A* endigt, ist mittelst eines weiten Kautschuckschlauches *cd* mit dem unteren Halse der geräumigen doppelhalsigen Flasche *B* verbunden. Vom oberen Teile der Glaskugel *A* führt ein abwärts gekrümmtes enges Rohr *efg* zum Gefäß *C*. Die Länge dieses Rohres beträgt vom höchsten Punkt *f* bis zum offenen Ende *g* etwas mehr als die größte Barometerhöhe des Ortes.

Dicht unter der Kugel *A* mündet bei *h* in das weite Rohr *ab* das aufwärts gekrümmte Rohr *hi*, dessen höchster Punkt *i* reichlich um die Barometerhöhe über dem höchsten Punkt des Rohres *efg* erhaben ist. Bei *i* krümmt sich das Rohr *hi* wieder nach unten und steht mit dem Recipienten *D* in fortwährender Verbindung.

Das ganze Röhrensystem von *a* bis *i* ist auf einem passenden Holzgestelle befestigt, an welchem sich zugleich in verschiedener Höhe Etagen befinden, um das Quecksilbergefäß *B* beliebig hoch aufstellen zu können.

Ist *B* mit Quecksilber gefüllt und hat man auch *C* mit soviel Quecksilber versehen, dafs das Ende des Rohres *fg* etwa 1 cm unter den Spiegel eintaucht, so kann der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden.



Töplersche Quecksilber-Pumpe.

Hebt man *B* bis zur Höhe der Kugel *A* empor, so wird in dieser die Luft durch Quecksilber verdrängt und entweicht in Blasen durch das Quecksilber in *C*. Man läßt das Quecksilber in *A* durch entsprechendes Heben von *B* bis zum Punkte *e* emporsteigen. Entweichen bei *g* keine Blasen mehr, so wird *B* in die tiefste Stellung gebracht, wie aus der Abbildung ersichtlich. Während in *A* das Quecksilber rasch sinkt, treten aus *h* Luftblasen und steigen in *A* empor. Ist das Quecksilber in *ba* bis unter den Punkt *h* gesunken, so hat sich die Luft in *D* auf den Raum *A + D* ausgedehnt.

Gleichzeitig ist das Quecksilber des Gefäßes *C*, welches die äußere Luft absperrt, langsam im Rohr *fg* bis zu einer Höhe emporgestiegen, welche der Spannungsdifferenz entspricht. Durch abermaliges Emporheben von *B* kann man die aus *D* nach *A* übergetretene Luftmenge bei *g* herausdrängen, während die Mündung *h* durch das nach *A* steigende Quecksilber abgesperrt wird. Die Spannung in *A* wächst; daher fällt das Quecksilber in *fg* rasch, während dasselbe in *hi* über das Niveau in *A* emporsteigt. Es ist die Summe der beiden Quecksilbersäulen in den seitlichen Barometerröhren in jedem Augenblicke gleich der Spannungsdifferenz zwischen der verdünnten Luft in *D* und der Atmosphäre.

*) Dingers polyt. Journ. 163 (1862) S. 426.

Nachdem der Quecksilberspiegel in *A* wieder bei *e* angelangt ist, wiederholt man die einfache Operation des Auf- und Niederstellens mit dem Gefäß *B*, bis keine oder nur noch unbedeutende Luftblasen entweichen.

Der Apparat läßt sich mit der Kolben-Luftpumpe vergleichen, wenn man das Barometer *Aa* mit dem beweglichen Gefäß *B* als Stiefel, das Quecksilber als den Kolben, und die beiden Barometer *fg* und *hi* als die Ventile betrachtet.

Die in *fg* noch befindliche Luft, die die Spannung einer Atmosphäre, vermehrt um die bei *g* zu überwindende kleine Quecksilberhöhe hat, und die sich in *A* beim Sinken des Quecksilbers wieder ausdehnt, stellt gewissermaßen den schädlichen Raum der Luftpumpe dar.

Durch eine einfache Modifikation des Verfahrens läßt sich, wenn die Verdünnung in *D* schon weit genug fortgeschritten ist, auch der schädliche Raum entleeren. Man hat das Gefäß *B* nur am Ende eines jeden Kolben-Hubes soweit emporzuheben, daß das Quecksilber von *e* über *f* nach *C* überzufließen beginnt. Das Rohr *fg*, falls seine Dimensionen richtig gewählt sind, füllt sich fast augenblicklich mit Quecksilber, während die Luft vollständig bei *g* hinausgedrängt wird. Bringt man hierauf das Gefäß *B* rasch in seine tiefste Stellung, so entsteht über dem Quecksilber in *A* eine Toricellische Leere, mit welcher der Recipient in Verbindung gesetzt wird, sobald der Spiegel in *A* bis unter den Punkt *h* gesunken ist. Durch entsprechende Wiederholung des letzteren Verfahrens kann auch in *D* die Verdünnung bis zu jeder beliebigen Grenze gebracht werden.

Bei den ersten nach dieser Manier ausgeführten Kolbenzügen sieht man in *A* von *h* aus wieder Luftblasen emporsteigen. Bei fortgesetztem Pumpen nimmt dies jedoch bald ein Ende. Alsdann behält die Quecksilbersäule in *fg* während des ganzen Kolbenzuges die volle Barometerhöhe und nur in dem Augenblicke, in welchem die Öffnung *h* frei wird, erkennt man an einer momentanen Zuckung der Quecksilberkuppe in *fg*, daß in der That noch eine geringe Luftmenge aus *D* nach *A* übertritt. Diese Zuckung wird immer schwächer und zuletzt unsichtbar.

Durch das wiederholte Überfließen bei *f* würde das Quecksilber in *B* allmählich abnehmen und dadurch dem weiteren Auspumpen sehr bald eine Grenze setzen, falls man das Quecksilber nicht wieder aus *C* nach *B* zurückschafft. Diese Arbeit besorgt aber selbstthätig der Apparat.

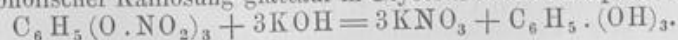
Da das Rohr *fg* etwas länger, als der Barometerstand, so wird, wenn in *C* das Niveau durch das Überfließen etwas gestiegen ist, die Niveaudifferenz bis *f* sehr bald kleiner als die Barometerhöhe. Da nun im letzten Stadium des Auspumpens in *A* zu Anfang eines jeden Kolbenzuges eine Toricellische Leere entsteht, so fließt das nach *C* zu viel übergeflossene Quecksilber ganz von selbst nach *A* zurück und in kurzer Zeit ist das Niveau in *C* wieder um die Barometerhöhe unter *f* gesunken.

Soll die Luft aus *fg* vollständig verdrängt werden, so muß der Quecksilberstrahl eine zusammenhängende das Rohr vollständig ausfüllende Säule bilden. Man erreicht dies, indem man den inneren Rohr-Durchmesser nicht über 2—3 mm wählt und beim Biegen des Rohres zu starke Krümmungen, namentlich Einschnürungen vermeidet. Auch ist es gut, wenn sich das Rohr bei *e* konisch in die Kugel *A* erweitert.

Es empfiehlt sich die Luftpumpe an den Punkten *h* und *c* mittelst weiter Metallfassungen, die man mit Gips ausgießt, zu befestigen, die übrigen Teile aber nur durch nicht zu enge Metallbänder zu stützen, so daß die verschiedene Ausdehnung von Holz und Glas möglichst Berücksichtigung findet.

Methode von Beckerhinn den Stickstoff im Nitroglycerin zu bestimmen.

Beckerhinn's Verfahren ist auf der Annahme gegründet, daß sich Nitroglycerin bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung glatt auf in Glycerin und Kalisalpeter umsetze, nach dem Schema:



2*

Das Nitroglycerin wird mit einer $\frac{1}{10}$ normalen alkoholischen Kalilösung im Überschuss zersetzt und dieser nach erfolgter Umsetzung, durch $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure zurücktitriert. Die Differenz zwischen dem angewendeten, und nach der Reaktion noch freien Alkali, ergibt die Menge des in Salpeter übergeführten Ätzkalis.

Die Ursachen des grossen Fehlers, welcher Beckerhinn's Methode anhaftet, haben F. Hefs und J. Schwab*) in der Zusammenwirkung der folgenden Momente gefunden:

Bei der Denitrirung des Nitroglycerins durch alkoholische Alkali-Lösung wird nicht blofs salpetersaures, sondern — und zwar in grossen Mengen salpetrigsaures Kali gebildet, ausserdem wird ein Teil des Alkohols zu Essigsäure und Ameisensäure oxydiert und vielleicht erfolgt auch eine partielle Oxydation des Glycerins auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe.

Wird daher, wie von Beckerhinn geschehen, der nach der Titrierung des nicht neutralisierten Alkalis bleibende Rest einfach als salpetersaures Kali angesehen, so wird infolge hiervon der Stickstoffgehalt viel zu hoch gefunden. Auch Hampe**) hat mittelst der Methode von Beckerhinn völlig unbrauchbare, viel zu hohe Stickstoff-Gehalte gefunden.

Methode von Hefs.

Hefs***) führt das beim Denitriren des Nitroglycerins mittelst alkoholischer Kalilauge gebildete salpetersaure- und salpetrigsaure Kali, entweder durch Kochen mit Zink und Eisenfeilspänen nach der Methode von Siewert in Ammoniak oder mittelst Eisenchlorür und Salzsäure in Stickoxyd über, und misst dieses volumetrisch nach der von Schulze-Tiemann modifizierten Schlösingschen Methode.

Die bei der Denitrirung auftretenden Nebenreaktionen sollen nach Hefs die Genauigkeit dieser Stickstoffbestimmungs-Methoden nicht beeinflussen.

Hefs sagt von der Siewertschen Methode nur, dafs die Reduktion resp. Abtreibung des Ammoniaks gegen Ende der Operation sehr langsam erfolge, und man wiederholt neue Mengen von Ätzkalilösung, Alkohol und Eisenfeilspänen hinzufügen, und so lange die Destillation fortsetzen müsse, bis eine Probe des Destillats mit Nefslerschem Reagens versetzt, keine Trübung mehr erfährt; die Operation werde hierdurch noch viel zeitraubender als eine Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Bei Prüfung der Siewertschen Methode der Salpetersäure-Bestimmung hat Finkener†) gefunden, dafs zwar alle Salpetersäure zersetzt, in keinem Falle aber der Stickstoff derselben vollständig in Ammoniak übergeführt werde.

Dafs die Methode, insbesondere bei Anwesenheit von organischen Substanzen unrichtige Resultate liefert, ist von verschiedenen Seiten dargethan worden.

Die Schulze-Tiemann'sche Methode hingegen giebt durchaus sichere Resultate, die durch vorhandene organische Substanzen nicht im mindesten beeinträchtigt werden. Sie ermöglicht daher auch eine vollkommen genaue Bestimmung des beim Denitriren des Nitroglycerins gebildeten Salpeters.

Ador und Sauer††), sowie Hampe†††) haben aber gezeigt, dafs bei der Hefsschen Bestimmungsmethode des Stickstoffs im Nitroglycerin auch mit dem Schulze-Tiemann'schen Verfahren unrichtige Resultate erhalten werden, weil bei der Denitrirung des Nitroglycerins Ammoniak entweicht, also Reaktionen statthaben, welche einen Verlust an Stickstoff bedingen, der um so gröfser ist, je länger die alkoholische Kalilösung auf das Nitro-

*) Sitzungsber. d. K. K. Akad. d. Wissensch. 2 Abt. 1877; auch Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 17 (1878) S. 227.

**) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preufs. Staate. Bd. XXXI.

***) Mitteil. über Gegenst. des Artill.- u. Genie-Wesens 1874, S. 545.

†) Rose anal. Chem. 6. Aufl. Bd. II, S. 829.

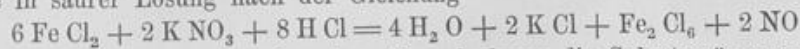
††) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 17 (1878) S. 153.

†††) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen. Bd. XXXI.

glycerin eingewirkt hatte. Entgegen der Annahme von Hefs und Schwab beeinflussen also die Nebenreaktionen bei der Denitrirung des Nitroglycerins mittelst alkoholischer Kalilauge, die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung nach dem an und für sich durchaus zuverlässigen Schulze-Tiemannschen Verfahren sehr wesentlich.

Methode der Salpetersäure-Bestimmung nach Schlösing*).

Der Schlösingschen Methode liegt die bei Einwirkung von Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze in saurer Lösung nach der Gleichung



vor sich gehende Zersetzung zu Grunde. Danach kann die Salpetersäure entweder aus der Menge des oxydierten Eisens, oder aus der Menge des entwickelten Stickoxyds bestimmt werden.

Schlösing schlug den letzteren Weg ein, da derselbe die Bestimmung der Salpetersäure ermöglicht, auch wenn andere oxydierende Substanzen zugegen sind, vornehmlich aber da derselbe auch bei Anwesenheit von organischen Substanzen zum Ziele führt.

Das bei der erwähnten Reaktion entwickelte Stickoxyd oxydierte Schlösing mittelst Sauerstoff wieder zu Salpetersäure und bestimmte diese titrimetrisch mit verdünnter Natronlauge.

Schulze maßt das entwickelte Stickoxyd volumetrisch und Tiemann vereinfachte das Verfahren.

Schlösing bringt die zu prüfende Nitratlösung in ein Glaskölbchen, dessen ausgezogener Hals mittelst Kautschuckschlauch mit einer an ihrem Ende aufwärts gebogenen engen Glasröhre verbunden ist. Diese Röhre ist in der Mitte entzweigeschnitten und beide Stücke sind ohne sich zu berühren, wiederum durch einen Kautschuckschlauch verbunden; durch einen Quetschhahn kann dieser Schlauch geschlossen werden.

Die Flüssigkeit im Kölbchen wird auf ein ganz kleines Volumen verkocht, und hierdurch jede Spur von Luft aus dem Kölbchen entfernt. Nachdem die Ableitungsröhre durch den Quetschhahn verschlossen, läßt er erkalten und saugt, ohne daß Luft eintreten kann mit Hilfe des im Kölbchen erzeugten Vakuums zuerst eine starke Eisenchlorürlösung, später eine kleine Menge konzentrierter Salzsäure auf, und schließt den Schlauch mittelst des Quetschhahns.

Nachdem man nun das Ende der Glasröhre in ein cylindrisches, in eine Spitze ausgezogenes Glasgefäß, welches man zuvor mit Quecksilber und wenig Kalkmilch gefüllt, und über Quecksilber umgestülpt hatte, getaucht hat, erhitzt man das Kölbchen wieder und entfernt den Quetschhahn, sobald sich der Kautschuckschlauch aufzublähen beginnt.

Das durch die Einwirkung des Eisenchlorürs und Salzsäure auf die vorhandenen Nitrate gebildete Stickoxyd wird durch allmählich gesteigertes Erhitzen vollständig in das cylindrische Glasgefäß übergetrieben. Nun erhitzt man Wasser in einem zweiten, ebenfalls mit einem Ableitungsröhre von Kautschuck versehenen Glaskölbchen einige Zeit zum Sieden, schiebt die Kautschuckröhre über die Spitze des cylindrischen Glasgefäßes, entfernt die Flamme, bricht die Spitze ab und läßt das Stickoxyd in das Kölbchen übertreten. Nachdem man die letzten Spuren dieses Gases durch reines Wasserstoffgas verdrängt hat, welches auf gleiche Weise in das Kölbchen übergeführt wird, läßt man von letzterem schließlich so lange reines Sauerstoffgas aufsaugen, als dadurch noch rote Dämpfe erzeugt werden. Der das cylindrische Glasgefäß und das Kölbchen verbindende Kautschuckschlauch wird nun mittelst Quetschhahn verschlossen. Nach etwa 20 Minuten titriert man die aus Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser regenerierte Salpetersäure mit verdünnter Natronlauge.

*) Ann. de chimie. III. Tome 40. p. 479; auch Erdmanns Journ. Bd. 62 (1854) S. 142.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate sind nach dem übereinstimmenden Urteil der erfahrensten Analytiker in hohem Grade befriedigend; aber die Ausführung ist unbequem und erfordert sehr bedeutende experimentelle Geschicklichkeit. Es sind daher mehrere Vorschläge zu Änderungen an dem Verfahren gemacht worden, so von Grouven*) und Frühling, und von Reichardt**).

Diese Chemiker behielten aber den umständlichen Weg, das entwickelte Stickoxyd wieder in Salpetersäure überzuführen und diese zu titrieren bei, da sie Schlösings Bedenken teilten, es könnten bei der Reaktion des Eisenchlorürs und der Salpetersäure auf organische Substanzen Gase entstehen, die von dem Alkali in dem Sammelgefäße nicht absorbiert werden.

Eine wesentliche Vereinfachung des Schlösingschen Verfahrens wurde erst erreicht, als Schulze***) dargethan hatte, daß auch eine volumetrische Bestimmung des Stickoxydgases zu genauen Resultaten führt.

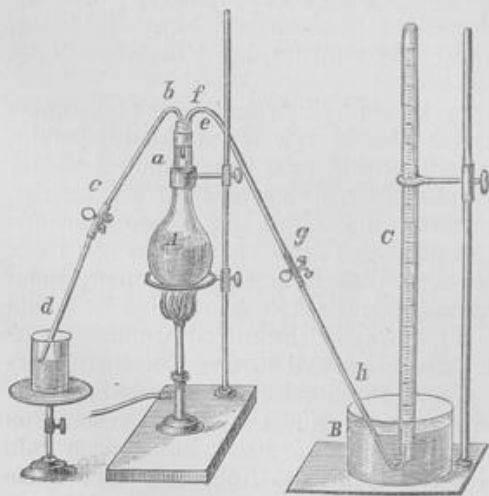
Schulze fängt das entwickelte Stickoxyd über feuchtem Quecksilber auf und bringt es in eine Gasmefsröhre, in welcher er es dem Volumen nach bestimmt. Auch das Schulzesche Verfahren giebt durchaus sichere Resultate. Vorhandene organische Substanzen schaden ebensowenig wie bei der ursprünglichen Methode von Schlösing.

Da inzwischen wiederholt nachgewiesen worden war, daß nur ganz verschwindend kleine Mengen von Stickoxyd durch Natronlauge zurückgehalten werden, so empfahl Tiemann†) auch bei dem Schulzeschen Verfahren das Quecksilber durch Natronlauge zu ersetzen und vereinfachte hierdurch nicht unwesentlich die Methode. Im hiesigen Universitäts-Laboratorium gelangt die Schulze-Tiemannsche Methode zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser in folgender Form zur Anwendung.

Das etwa 150 ccm fassende Kölbchen *A*, siehe untenstehende Abbildung, ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Glasröhren *a b c* und *e f g* befinden. Die erstere ist bei *a* zu einer mäßig feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 cm unter den Stopfen hervor. Die zweite Glasröhre schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Beide Glasröhren sind bei *c* und *g* durch kurze Kautschuckschläuche mit den Glasröhren *e d* und *g h* verbunden, und an diesen Stellen verschließbar. Über das untere Ende der Glasröhre *g h* ist ein kurzes Stück Kautschuckschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrecen zu schützen.

B ist eine mit 10prozentiger Natronlauge gefüllte Glaswanne. *C* eine in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Mefsröhre.

Man kocht bei offenen Röhren das eingedampfte Wasser noch weiter ein, bringt alsdann das untere Ende der Röhre *e f g h* in die Natronlauge so daß die Wasserdämpfe teilweise durch dieselbe entweichen. Ist die Luft aus dem Kölbchen vollständig entfernt, so setzt man bei *g* den Quetschhahn an, die Natronlauge steigt alsdann schnell wie in ein Vakuum zurück. Nun läßt man die Wasserdämpfe durch *a b c d* entweichen, bis nur noch etwa 10 ccm Flüssigkeit in dem Zersetzungs-



*) Landw. Versuchsst. Bd. 9 (1867) S. 9.

**) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 9 (1870) S. 24.

***) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 9 (1870) S. 401.

†) Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. VI (1873) S. 1041.

Kölbchen vorhanden sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schließt auch *c* mittelst Quetschhahn und spritzt *cd* mit Wasser voll. Ein in dem Kautschuckschlauch leicht zurückbleibendes Luftbläschen muß durch Drücken des Schlauches entfernt werden. Nun schiebt man die Meßröhre *C* über das untere Ende der Entwicklungsröhre *efgh*, so daß dieses in jene hineinragt. Sobald im Zersetzungskölbchen ein Vakuum eingetreten, das sich durch Zusammenziehen der Schläuche bei *c* und *g* bemerkbar macht, bringt man die Röhre *cd* in ein kleines, mit nahezu gesättigter Eisenchlorürlösung gefülltes Becherglas, öffnet den Quetschhahn und läßt 15—20 ccm von der Lösung in das Zersetzungskölbchen einfließen. Aus der Röhre *abcd* entfernt man die darin befindliche Eisenchlorürlösung, indem man noch zweimal geringe Mengen Salzsäure nachsteigen läßt, hierbei darf selbstverständlich keine Luft in die Röhre gelangen. Man erhitzt nun das Kölbchen und entfernt, sobald sich die Kautschuckschläuche bei *c* und *g* aufblähen, den Quetschhahn bei *g*, worauf das entwickelte Stickoxydgas nach *C* übertritt. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destilliert, bis das Gasvolum in *C* sich nicht mehr vermehrt. Schließlich bringt man die Meßröhre *C* in einen mit Wasser (15°—18° C.) gefüllten geräumigen Cylinder und liest nach etwa 20 Minuten das Gasvolum ab. Nachdem die Temperatur des Wassers und der Barometerstand beobachtet worden, reduziert man das Gasvolum auf 0° C. und 760 mm Barometerdruck und berechnet darauf die Menge der vorhandenen Salpetersäure. Die zur Zersetzung verwendeten Mengen von Eisenchlorür dürfen nicht über die Gebühr erhöht werden, da das Stickoxydgas aus zu verdünnten Lösungen nur schwierig durch Erhitzen vollständig auszutreiben ist.

Der Raum, welchen das einem Milligramm Salpetersäure (N_2O_5) entsprechende Stickoxyd bei 0° C. und 760 mm B einnimmt, beträgt 0,41 ccm; wendet man daher eine oben verengte graduierte Röhre zum Auffangen und Messen des Stickoxydgases an, so lassen sich noch Bruchteile von einem Milligramm Salpetersäure nach diesem Verfahren bestimmen. Ist die Meßröhre an ihrem oberen Ende mit einem Glashahn versehen, so kann man sich, indem man das Stickoxydgas in eine Eisenchlorürlösung übersteigen und davon absorbieren läßt, bei jedem Versuche von der Abwesenheit fremder Gase überzeugen.

Tiemann erhielt mit dem so abgeänderten Schulzeschen Verfahren z. B. folgende Resultate:

Angewandte Lösung	Lösung		Gefunden	= Procente
	enthaltend			
	mg N_2O_5		mg N_2O_5	
100	10		10,10	101,0
100	20		19,78	98,9
100	40		39,36	98,4

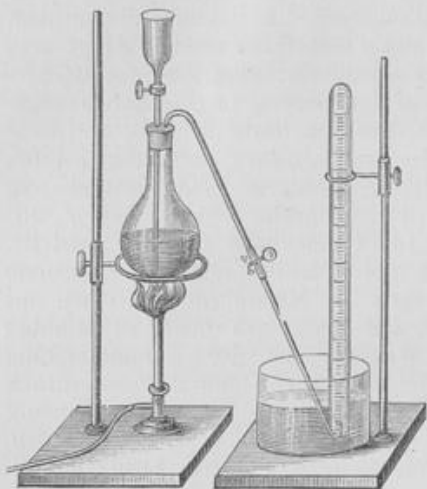
Verfahren von Champion und Pellet den Stickstoff in Schiefswolle und Nitroglycerin zu bestimmen.

Champion und Pellet*) beobachteten 1876, daß Nitroverbindungen unter gewissen Bedingungen mit Eisenoxydsalzen behandelt, eine den Nitraten analoge Zersetzung erfahren. Auf Grund dieser Beobachtung empfahlen sie zur Bestimmung des Stickstoffs in Schiefswolle folgendes Verfahren. Kochen der Schiefswolle bei Ausschluss von Luft mit Ammonium-Ferrosulfat-Lösung, Salzsäure und Schwefelsäure, und Messen des entwickelten Stickoxydgases.

Der von Champion und Pellet benutzte Apparat (siehe umstehende Abbildung) ist dem beschriebenen Schulze-Tiemannschen Apparat sehr ähnlich; er unterscheidet sich

*) Compt. rend. T. 83. pg. 707; auch Jahresber. d. rein. Chem. 1876. S. 156.

von letzterem nur dadurch, daß an Stelle des Aufsaugerohres in dem Gummistopfen, mit dem das Zersetzungskölbchen verschlossen ist, eine zu einer Spitze ausgezogene Hahn-Trichterröhre eingesetzt ist. Die Röhre wird bis zum Hahn mit luftfreiem destilliertem



Wasser gefüllt; das Zersetzungskölbchen mit etwa 0,5 g der Nitroverbindung, einigen Gramm Ammonium-Ferrosulfat und etwa 50 ccm destilliertem Wasser beschickt und alsdann gekocht. Sobald alle Luft aus dem Kölbchen entwichen, läßt man durch die Trichterröhre etwa 50 ccm eines Gemisches von konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure einfließen. Das sich entwickelnde Stickoxydgas wird in einer Meßröhre aufgefangen.

Um das Champion-Pelletsche Verfahren für alle salpetersauren Äther nutzbar zu machen, modifizierte Hefs*) dasselbe in der Weise, daß er aus dem Zersetzungskölbchen, durch Abdampfen überschüssiger Eisenvitriollösung, die Luft entfernte und darauf die gewogene, in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Nitroverbindung einsaugen ließ.

Da aber die Lösung von Sprenggelatine, reinem Nitroglycerin, ferner Schiefswolle in konzentrierter Schwefelsäure, ohne Verlust an Stickstoff nicht ausführbar ist, indem um so mehr

Salpetersäure abdunstet, je langsamer die Nitroverbindungen in der Schwefelsäure sich lösen, so sind Stickstoff-Bestimmungen nach diesem Verfahren von mir nicht ausgeführt worden.

Eder**) hat bei seinen Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Pyroxylyns die Champion-Pelletsche Methode der Stickstoffbestimmung vielfach benutzt und damit Resultate von höchst befriedigender Genauigkeit erhalten; die Bestimmungen differierten nur um 0,1 bis 0,2 pCt., dabei konnten 4—5 Analysen in einem Tage gemacht werden.

Eder kocht aber das Pyroxylin eine Zeit lang mit Wasser und läßt, nachdem alle Luft aus dem Zersetzungskölbchen ausgetrieben, die Ferrosalzlösung einsaugen. Während des Kochens mit Wasser erleidet das Pyroxylin keine Zersetzung, irgendwelche saure Zersetzungsprodukte, die in diesem Falle hätten auftreten müssen, konnten nicht nachgewiesen werden. Zur Zerlegung des Pyroxylyns wendet er eine salzsaure Eisenvitriollösung an, welche nach ihm ebenso gut wie die meistens benützte salzsaure Eisenchlorürlösung wirkt, aber näher zur Hand ist. Ein Zusatz von Schwefelsäure zur Mischung war mit keinem Vorteil verbunden; er beschleunigte die Zersetzung nicht. Eine Mischung von Schwefelsäure und Eisenvitriol erwies sich unbrauchbar, das Stickoxyd entweicht langsam und unvollständig.

Für die Bestimmung des Stickstoffs in der Schiefswolle hat sich bei meinen im vorigen Jahre ausgeführten, sehr eingehenden Untersuchungen, die von Schulze-Tiemann modifizierte Schlösingsche Methode weitaus als die geeignetste herausgestellt. Aus der großen Reihe der nach dieser Methode von mir ausgeführten Stickstoff-Bestimmungen führe ich folgende drei Analysen einer der untersuchten Schiefswoll-Proben hier auf, weil sie aufs Neue in vorzüglicher Weise die Zulässigkeit, das Pyroxylin mit Eisenchlorür zu zerlegen und das entweichende Stickoxyd zu messen, darthun.

*) Wagner Jahresber. Bd. 27 (pro 1881) S. 339.

**) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. XIII (1880) S. 169.

Abgewogene Schiefswollmenge mg	Erhalten Stickoxyd ccm	Temperatur-Grade Celsius	Barometer-stand	Tension auf Wasser bezogen	$1 + 0,00066 t$	Gefunden Procente Stickstoff
576,5	124,0	11,0	765,0	9,792	1,04026	12,88
287,0	62,0	10,5	757,0	9,474	1,03843	12,82
283,3	60,5	11,0	767,0	9,792	1,04026	12,87.

Für die Zersetzung des Pyroxylins in dem Schulze-Tiemannschen Apparate haben sich einige von mir an demselben angebrachten Veränderungen als durchaus zweckmäßig herausgestellt.

An Stelle des das Zersetzungskölbchen schließenden Kautschuckstopfens, der bereits nach kurzer Benutzung angegriffen und undicht wird, benutze ich, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, einen auf den Hals des Kölbchens luftdicht aufgeschliffenen Helm von Glas, an welchem die Glasröhren *abc* und *efg* angeblasen sind. Das Ende *a* der Röhre *abc* ist seitlich gebogen, hierdurch gelingt es der eingesaugten Eisenchlorürlösung leicht, die beim Kochen sich in den Hals des Kölbchens ansetzenden Schiefswollpartikelchen der zersetzenden Wirkung der Eisenlösung im Kölbchen zuzuführen. Der Helm, der mit größter Sorgfalt auf den Hals des Kölbchens aufgeschliffen werden muß, wird, nachdem die Schlißflächen mit geschmolzenem mit etwas Wachs versetztem Gummi betupft worden, durch zwei aus Messingdraht hergestellte, an Bügeln sitzende Spiralfedern von Messingdraht auf das Kölbchen geprefst, auf diese Weise wird selbst bei beträchtlichem Druck im Kölbchen der notwendige dichte Schluß zwischen Helm und Kölbchen erreicht.

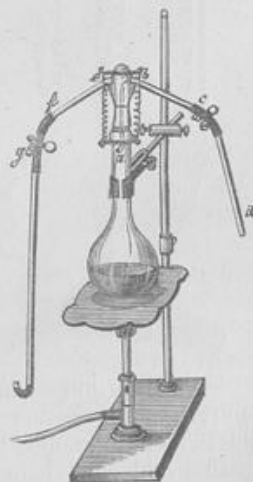
Wägegläschen von etwa 15 cm Länge und 1 cm äußerem Durchmesser, mit eingeschliffenen Glasstöpseln, mit einer, den von 0,4 g Schiefswolle eingenommenen Raum bezeichnenden Marke versehen, gestatten ein genaues Abwägen der auf das feinste geschabten und im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Schiefswolle, und ermöglichen ein leichtes Einbringen derselben in das vollkommen trockene, ziemlich dickwandige Zersetzungskölbchen. Der etwa 17 mm breite Hals des letzteren ist 20 mm in den Helm eingeschliffen, und um das Abrutschen des unteren Messingbügels zu verhindern, mit einer schmalen Ausbauschung versehen. Der obere knopfförmig aufgeblasene Teil des Helms giebt dem zweiten Messingbügel den erforderlichen Halt. Das Kölbchen faßt etwa 120 ccm Flüssigkeit. Zur Zersetzung werden 0,3 g, höchstens 0,4 g Pyroxylin verwendet.

Die besondere Form der Wanne *C* ist gewählt worden, um den Verbrauch an luftfreier Natronlauge auf das möglichst geringste Maß zu beschränken.

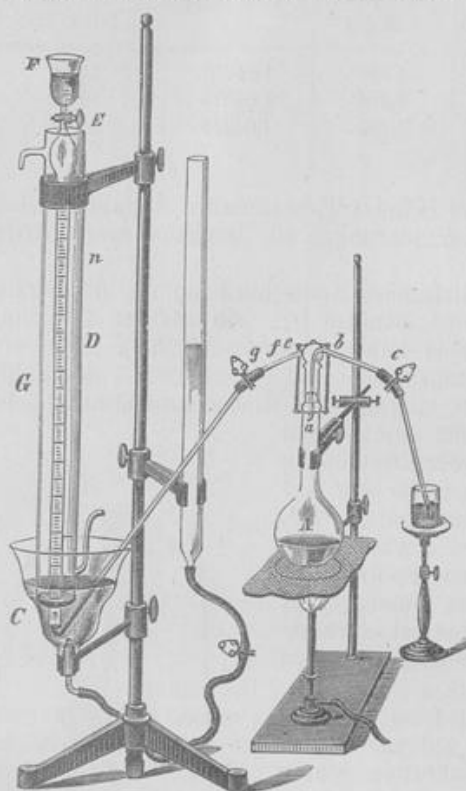
Die in $\frac{1}{40}$ ccm geteilte Meßröhre *D* von 10 mm innerem Durchmesser ist unter ihrem, mit Glashahn *E* versehenem oberem Ende zu einer genau 40 ccm fassenden Kugel aufgeblasen, und nimmt das kleine becherförmige Gefäß *F* auf. Die Temperatur des Kühlwassers in dem die Meßröhre umhüllenden Kühlrohre *g* zeigt das Thermometer *n* an.

Die Zersetzung des Pyroxylins wird bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen und erst ganz zuletzt, um alles Stickoxydgas auszutreiben, die Flüssigkeit im Kölbchen kurze Zeit zum Sieden erhitzt.

Die saure Eisenchlorürlösung wird in größerer Menge in einem mit doppelt durchbohrtem Kautschuckstopfen verschlossenen Glaskolben, aus dem die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden, aufbewahrt. In die eine Durchbohrung ist eine bis auf den Boden



des Kolbens reichende heberförmig gebogene Glasröhre eingesetzt, deren längerer Schenkel an seinem Ende ein kurzes Stück Kautschuckschlauch mit Schraubenquetschhahn trägt. Die zweite Durchbohrung des Kautschuckstopfens nimmt ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr auf, das mittelst Kautschuckschlauch mit einem Kippschen Kohlensäure-Entwicklungs-Apparat verbunden ist. Der Oxydation des Eisenchlorürs wird so in ausreichender Weise vorgebeugt*).



Für die Bestimmung des Stickstoffs in der Schiefswolle benutzte auch Wolf**) den Schulze-Tiemannschen Apparat, doch verdrängte er die Luft aus dem Zersetzungskölbchen durch Kohlensäure, statt durch Wasserdampf.

Dies Verfahren verdient alle Beachtung, denn es beseitigt die Gefahren, die durch den zeitweise im Zersetzungskölbchen herrschenden Druck bei nicht genügender Aufmerksamkeit des Experimentierenden entstehen können, auch dürfte der Kohlensäure-Strom, indem er das Entweichen des Stickoxydgases aus der Eisenchlorürlösung erleichtert, den Vorteil gewähren, die Zersetzung der Nitroverbindung bei sehr gelinder Wärme vollenden zu können, so daß nur ganz zuletzt ein wenige Minuten andauerndes Sieden der Flüssigkeit erforderlich wäre. Vor allem aber ist bei Anwendung eines Kohlensäurestroms, die Möglichkeit einer partiellen Zersetzung der Nitroverbindung bereits beim Kochen mit Wasser ausgeschlossen.

Bei lange anhaltendem Kochen von Schiefswolle mit Wasser gehen allerdings Spuren saurer Zersetzungsprodukte in dasselbe über, aber während der kurzen Zeit, die die Schiefswolle mit Wasser gekocht zu werden braucht, behufs Entfernung der im Zersetzungskölbchen befindlichen Luft, bleibt dieselbe völlig intakt.

Die Darstellung vollkommen luftfreier Kohlensäure ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, aber nur ein Apparat, der das Gas absolut frei von Luft zu liefern gestattet, ist bei Benutzung der Wolfschen Methode verwendbar und da ein solcher mir nicht zur Verfügung stand, konnte das Verfahren einer Prüfung nicht unterzogen werden.

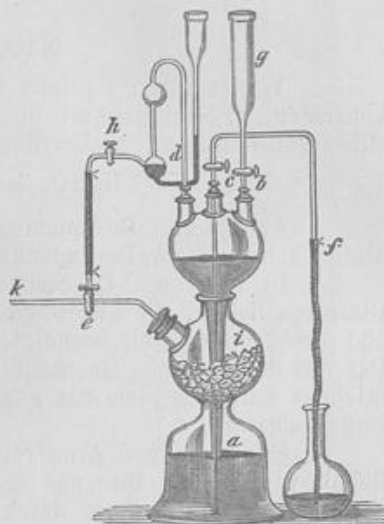
Inzwischen hat Hauptmann A. Muencke einen Kohlensäure-Entwicklungs-Apparat konstruiert, der vollkommen luftfreie Kohlensäure liefert. Vor dem bekannten Finknerschen Apparate besitzt der Muenckesche den Vorzug, daß Gefahren, infolge zu starken Druckes im Apparate niemals eintreten können. Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas wird der Apparat sehr gute Dienste leisten und ebenso wird derselbe bei Anwendung der Schlösingschen Methode den Vorteil gewähren, im Kohlensäurestrom die Zersetzung solcher Nitroverbindung vornehmen zu können, die bereits bei der Siedehitze

*) Dieser wie alle übrigen in der Abhandlung erwähnten Apparate sind von der Firma Dr. Robert Muencke, Berlin N.W. zu beziehen. Die zur Verwendung gelangten Holzschnitte verdanke ich der Güte des Inhabers dieser Firma.

**) Correspond. anal. Chem. 1880. Nr. 23; und Repert. anal. Chem. 1881. S. 194.

des Wassers eine Zersetzung erleiden. Bei dem Muenckeschen Kohlensäure-Entwickelungs-Apparate (siehe die Zeichnung) ist die Anordnung der Gefässe für den Vorrat an Säure und Calciumcarbonat die gleiche, wie bei dem Kippschen Apparate, nur reicht die Röhre *a* des Kugeltrichters nicht so tief in das unterste Gefäß, um nicht die nach längerem Gebrauche des Apparates stark Calciumchlorid haltigen Säureschichten zur Zersetzung des Calciumcarbonats heranzuziehen. Der Kugeltrichter selbst ist mit 3 Tuben, mit eingeschliffenen Stopfen versehen, welche erforderlichen Falls mit federnder Schlußvorrichtung versehen werden können. Im Tubus *b* sitzt der Säure-Zuflufs-Trichter, in *c* das Säure-Abflufsrohr, welches bis auf den Boden des untersten Gefäßes hinabreicht. Beide Vorrichtungen sind durch Hähne abschließbar. Der dritte Tubus *d* enthält das Manometer, dessen Form aus der Zeichnung ersichtlich ist; an die untere zum Quecksilbervorrat dienende Kugel ist oben seitlich eine Ableitungsröhre angeblasen, welche durch Hahn verschließbar, vermittelst Gummischlauches in den Dreiweghahn *e* führt. Der letztere ist in das Gasableitungsrohr des mittleren Gefäßes eingeschaltet.

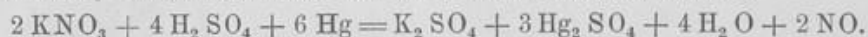
Bei der Inangsetzung des Apparates wird wie folgt verfahren. Zuerst wird das zur Entfernung der eingeschlossenen Luft in Wasser ausgekochte Calciumcarbonat in das mittlere Gefäß gebracht und die Röhre *f* mit einem gewöhnlichen Kohlensäure-Entwickelungs-Apparat verbunden. Die Kohlensäure verdrängt allmählich von unten ansteigend durch *e*, *h* und *d* in das oberste Gefäß gelangend die Luft, welche durch den Hahn *b* entweicht. Hierauf wird so lange luftfreie Salzsäure in den Trichter *g* gefüllt und in den Apparat eingelassen, bis sie in das mittlere Gefäß eindringt und Kohlensäure zu entwickeln anfängt. Nun wird Hahn *h* geschlossen und dadurch das Emporsteigen der Säure in das obere Gefäß bewirkt. Der in dem letzteren herrschende Überdruck der Kohlensäure wird durch Öffnung des Hahnes *b* beseitigt, worauf das wünschenswerte Säurequantum eingelassen wird. Der Hahn *b* wird nunmehr geschlossen und der bei *h* geöffnet; der Dreiweghahn bei *e* steht auf Verbindung von *i* nach *h*. Es fängt nunmehr die Entwicklung von Kohlensäure an, welche durch *e* *h* und *d* in das obere Gefäß gelangt, aus welchem sie durch Öffnung des Hahnes *b* entlassen wird. Nachdem durch andauernde Auswaschung mit Kohlensäure jede Spur von Luft aus dem Apparat vertrieben ist, wird Hahn *b* und hierauf der bei *h* geschlossen. Der sich jetzt bildende Überdruck wird event. durch Öffnung des Hahnes *b* ermäßigt. Nachdem der Apparat mehrere Stunden sich selbst überlassen ist, verschwindet durch Sättigung der Salzsäure mit Kohlensäure der Überdruck und es muß wiederholt durch Öffnung des Hahnes *h* von Neuem Gas entwickelt werden. Bleibt der Druck konstant, so ist der Apparat zur Verwendung fertig. Die eventuelle Nachfüllung frischer Säure erfolgt nach Ablassung eines Teiles der gebrauchten durch Öffnung des Hahnes *c*, hierauf Schließung desselben und Beseitigung des Überdruckes durch Öffnung von *b*, alsdann Einfüllung der Salzsäure event. unter Öffnung des Hahnes *h* und Stellung von *e* von *h* nach *k*. Man überzeugt sich leicht von der Abwesenheit von Luft in der entwickelten Kohlensäure, indem man das Gas durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure oder nach Thompson, durch eine Mangansulfatlösung leitet die mit weinsäurem Kali-Natron und soviel Natronlauge versetzt wurde, bis beim Schütteln eine klare Lösung entstand. Die Lösungen bleiben vollkommen farblos, während dieselben bei Anwesenheit von Sauerstoff dabei braun, bis schwarz gefärbt werden. Vorteile des Apparates vor den bis jetzt gebräuchlichen:



- 1) Der Überdruck des im Kugeltrichter befindlichen Gases kann nie eine Gefahr herbeiführen, da das Manometer zugleich die Funktion des Sicherheits-Ventils versieht;
- 2) die Füllung kann eventuell ohne jeden Nebenapparat erfolgen;
- 3) der etwa verloren gegangene Überdruck des Gases läßt sich jederzeit wieder herstellen;
- 4) das Ab- und Zufüllen der Säure erfolgt, ohne den Apparat außer Betrieb setzen zu müssen.

Nitrometrische Methoden.

Walter Crum*) zeigte 1847, daß die aus Nitraten durch einen Überschufs von konzentrierter Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Salpetersäure, durch Schütteln mit Quecksilber vollständig zu Stickoxyd reduziert wird, nach folgendem Schema:



Außer zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter benutzte Crum diese Methode bereits zur Bestimmung des Stickstoffs in der Schiefswolle.

In einer mit Quecksilber gefüllten, unter Quecksilber umgekehrten kalibrierten Glasröhre liefs er die abgewogene Substanz, alsdann Schwefelsäure aufsteigen, schüttelte und beobachtete nach beendigter Zersetzung das Volum des gebildeten Stickoxydgases. Das aus der zwischen Quecksilber und Glaswandungen eingeschlossenen Luft resultierende Stickgas ward, nachdem das gemessene Stickoxydgas durch Eisenvitriol absorbiert worden, zurückgemessen.

Frankland und Armstrong**) bestimmten 1869 nach der Methode von Crum den Gehalt von Salpetersäure und salpetriger Säure in Trinkwassern. Sie oxydierten die vorhandene salpetrige Säure durch Zusatz von Kaliumpermanganat zu Salpetersäure, verdampften das bis zur alkalischen Reaktion mit Kali versetzte Wasser, lösten den Rückstand in wenig Wasser, fällten die vorhandenen Chloride durch Silbersulfat-Lösung und filtrierten vom Chlorsilber ab.

Die Zersetzung des Filtrats wurde in einer mit Quecksilber gefüllten und in Quecksilber stehenden Mefsröhre, an deren mit Hahn versehenem oberen Ende ein becherförmiges Gefäß angeblasen war, vorgenommen.

Nachdem das in den Becher gebrachte Filtrat durch Öffnen des Hahnes zu dem Quecksilber in der Mefsröhre getreten, und mit wenig Wasser die Reste des Filtrats nachgespült worden, liefs man konzentrierte Schwefelsäure im Überschufs aus dem Becher in die Mefsröhre einfließen, schlofs den Hahn, hielt das unter Quecksilber stehende Ende der Mefsröhre zu, schüttelte dieselbe gut durch und las das entwickelte Gasvolum ab.

Die Methode giebt genaue Resultate auch bei Gegenwart kleiner Mengen organischer Substanzen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in nitroser Schwefelsäure, nach der Crumschen Reaktion, hat 1878 Lunge***) einen sehr zweckmäßigen, von ihm „Nitrometer“ benannten Apparat konstruiert, dessen Einrichtung aus nebenstehender Abbildung leicht verständlich ist.

Beim Gebrauche wird, nachdem man das untere Ende des durch Gummischlauch mit der Mefsröhre *a* verbundenen Füllrohres *b* etwas tiefer gestellt als den Hahn *c* der Mefsröhre, Quecksilber in das Füllrohr eingegossen. Auf diese Weise gelingt es bei einiger Vorsicht, die Mefsröhre, ohne daß Luft in derselben zurückbleibt, zu füllen. Sobald etwas Quecksilber in den Becher *e* gestiegen ist, wird der Hahn *c* geschlossen und durch dessen seitliche Durchbohrung das im Becher befindliche Quecksilber durch das mit

*) Philosoph. Mag. XXX, 426; auch Annal. Chem. Pharm. LXII, 233, und Erdmann Journ. f. prakt. Chem. Bd. 41, S. 201.

**) Chem. Soc. J. [2] V, 6, 77.

***) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. XI (1878) S. 434.

Quetschhahn versehene Röhren *f* abgelassen und das Füllrohr tiefer gestellt. Nun bringt man eine abgemessene Menge der zu prüfenden nitrosen Schwefelsäure in den Becher, läßt dieselbe durch vorsichtiges Öffnen des Hahns, ohne dafs Luft mit eintritt, zu dem Quecksilber in der Mefsrohre treten und spült den Becher zweimal mit nicht mehr als 4—5 ccm concentrirter Schwefelsäure nach.

Das aus der Klemme genommene Mefsrohr schüttelt man nun einige Minuten gut durch, spannt es wieder in das Stativ ein, und läßt es die Zimmertemperatur annehmen. Nachdem das Quecksilber in beiden Röhren in gleiches Niveau gebracht worden, liest man das Gasvolum, die Temperatur und den Barometerstand ab, subtrahiert von letzterem die der Säureschicht in der Mefsrohre entsprechende Quecksilberhöhe, und zwar 1 mm Quecksilberhöhe für 7 mm Säurehöhe.

Die von Lunge gegebenen Beleganalysen sind sehr genau und zeigen die Brauchbarkeit der Methode sowohl bei Gegenwart von arseniger Säure als auch organischer Substanzen.

Um das nur etwa 50 ccm Gas fassende Nitrometer auch zur Analyse von in Wasser löslichen Nitraten verwenden zu können, gab Lunge seinem Apparate die erforderliche grössere Capacität einfach dadurch, dafs sowohl das mit Hahn versehene obere Ende des Mefsrohrs als auch das untere Ende des Füllrohrs zu einer Kugel erweitert wurde.

Speziell für die Ermittlung des Stickstoffgehalts von Nitroglycerin empfahl Lunge*) sein Nitrometer erst 1882.

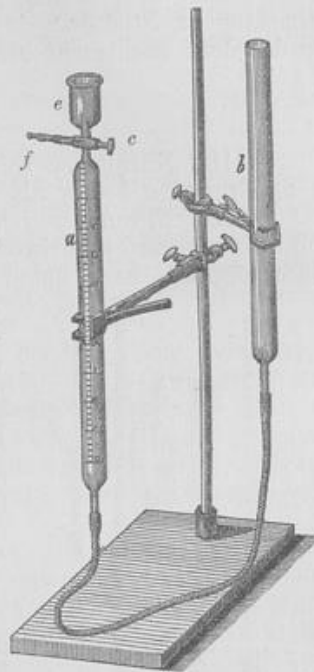
Zu diesem Zwecke eignet sich das Instrument auch sehr gut, wie insbesondere von Hefs**) und Hampe***) hervorgehoben wurde, denn der flüssige Aggregatzustand des Nitroglycerins ermöglicht ein schnelles und sicheres Einbringen in das Nitrometer.

In den Becher bringt man 0,3 g und nicht mehr als 0,35 g Nitroglycerin, und spült es mit etwa 2 ccm concentrirter Schwefelsäure in das Mefsrohr, und schüttelt. Nach wenigen Minuten ist die Zersetzung beendet.

Für die Bestimmung des Stickstoffgehalts von Dynamiten — Nitroglycerinpräparaten, in denen das Nitroglycerin von irgend einem porösen Körper (Kieselguhr; Cellulose) aufgesaugt, und durch Adhäsion festgehalten, oder durch gewisse darin gelöste Substanzen (Collodiumwolle) in eine mehr oder weniger feste gelatinöse Masse verwandelt ist, eignet sich das Lungesche Nitrometer nicht, da diese Präparate in concentrirter Schwefelsäure entweder unlöslich, oder nur unter Verlust von Salpetersäure löslich sind.

Bei der in concentrirter Schwefelsäure nur sehr langsam erfolgenden Lösung von Sprengelatine, die aus etwa 8 pCt. Schiefswolle und 92 pCt. Nitroglycerin besteht, ist der durch Verdunstung von Salpetersäure herbeigeführte Verlust beträchtlich, dasselbe gilt auch von der aus Sprengelatine bei der Extraktion mit Äther zurückbleibenden Schiefswolle. Gelatine-Dynamite, sowie das alte Kieselguhr- und Cellulose-Dynamit können wegen ihrer Unlöslichkeit in Schwefelsäure in das Nitrometer überhaupt nicht eingebracht werden.

Aber selbst wenn die Lösung von Schiefswolle in concentrirter Schwefelsäure ohne Verlust an Salpetersäure bewirkt werden könnte, so wären mit dem Nitrometer



*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 245, S. 171.

***) Wagner Jahresber. Bd. 27, S. 338.

***) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preufs. Staat. Bd. XXXI.

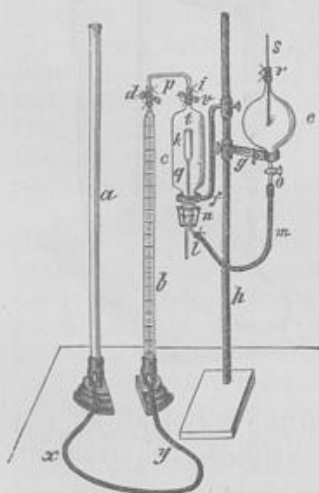
genaue Stickstoffbestimmungen doch nicht ausführbar. Da der Schiefswolle bei der Fabrikation, zur Erhöhung ihrer Stabilität, mehrere Procente kohlenaurer Kalk zugesetzt werden, entwickelt sich bei ihrer Zersetzung mit Schwefelsäure und Quecksilber, in dem Mefsröhre neben Stickoxydgas auch Kohlensäure, und wird infolge hiervon ein zu hoher Stickstoffgehalt gefunden.

Eine Besprechung der in allerletzter Zeit angestellten Versuche, ein für die Bestimmung des Stickstoffs in der Schiefswolle geeignetes Nitrometer zu konstruieren, muß, da dieselben noch nicht beendet sind, unterbleiben.

Nitrometer von Hempel.

Das Nitrometer von Hempel*) eignet sich zur Bestimmung des Stickstoffgehalts in Sprengstoffen besser als das Nitrometer von Lunge in seiner jetzigen Form.

Das Nitrometer (siehe nebenstehende Abbildung) besteht aus dem 5 cm langen und 9 cm weiten cylindrischen Entwicklungsgefäße *c*, welches nach oben in eine Capillarröhre ausläuft, nach unten flaschenförmig zusammengezogen ist. Durch das capillare



Rohr *p* kann das von dem eisernen Halter *f* getragene Entwicklungsgefäß mit der Gasbürette *b* in Verbindung gesetzt werden. An seinem oberen Ende ist das Entwicklungsgefäß durch ein Gummischlauchstück *i* mit Quetschhahn *v*, an seinem unteren Ende durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen. In der einen Durchbohrung ist ein kurzes Glasrohr *l* eingesetzt, das durch den dünnen Gummischlauch *m* mit dem Kugelgefäße *e* verbunden ist. In der zweiten Durchbohrung des Stopfens läßt sich das an dem Glasstabe *g* angeblasene kleine Glasgefäß *k* mit Pressung verschieben. Die aus Metall gefertigte einfache Sicherheitsvorrichtung *n* verhindert ein Abrutschen des Gummistopfens, auch nachdem Quecksilber in das Entwicklungsgefäß *c* eingetreten ist. Das von der Klemme *g* getragene Kugelgefäß kann durch den Gashahn *o* geschlossen werden.

Der Apparat wird in folgender Weise gebraucht:

Nachdem der Hahn *o* geschlossen, wird das Kugelgefäß *e* vollständig mit Quecksilber angefüllt; alsdann wägt man etwa 0,25 *g* von der Nitroverbindung in das kleine Glasgefäß *k* und gießt, nachdem zuvor der das Gefäß *k* tragende Glasstab in den Gummistopfen derartig befestigt worden, daß dasselbe in etwa $\frac{3}{4}$ der Höhe des Entwicklungsgefäßes *c* zu stehen kommt, 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu der Nitroverbindung und verschließt mit dem Stopfen so schnell wie möglich das Entwicklungsgefäß *c*.

Durch Öffnen der Hähne *o* und *v*, sowie durch entsprechendes Heben des Kugelgefäßes *e* füllt man das Entwicklungsgefäß *c* mit Quecksilber. Schnelles Operieren ist durchaus notwendig, weil wie bereits erwähnt wurde, das Gemisch aus Nitroverbindung und Schwefelsäure, Salpetersäure abdunsten läßt, und von dem Augenblicke an, in dem das Quecksilber jenes Gemisch berührt, die Entwicklung von Stickoxydgas beginnt. Wird daher die völlige Füllung des Entwicklungsgefäßes mit Quecksilber und sein Verschluss nicht in aller kürzester Zeit bewirkt, so sind Verluste an Stickstoff unvermeidlich.

Durch kräftiges Schütteln beschleunigt man die Entwicklung des Stickoxydgases.

Die zur Beendigung der Reaktion erforderliche Zeitdauer ist entsprechend der größeren oder geringeren Löslichkeit der Nitroverbindung in konzentrierter Schwefelsäure eine kürzere oder längere. Bei Nitroglycerin und lockerer Schiefswolle ist die Entwicke-

*) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 20 (1881) S. 82.

lung des Stickoxydgases in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beendet. Bei schwer löslichen Präparaten, wie Sprenggelatine erst nach Stunden.

Das Ende der Stickoxyd-Gasentwicklung wird mit Hilfe eines engen Glasrohres *s* erkannt, das mittelst Kautschuckschlauch *r* luftdicht mit dem Kugelgefäß *e* verbunden ist, und in dieses so weit eintaucht, daß es den Quecksilberspiegel berührt. Findet in dem Entwicklungsgefäß *c* keine Gasentwicklung mehr statt, so tritt auch nicht eine Spur von Quecksilber in das Glasrohr *s*, doch auch in diesem Falle ist es ratsam, das Entwicklungsgefäß noch öfters zu schütteln.

Um das in dem Entwicklungsgefäß angesammelte Stickoxydgas in die Meßröhre *b* überzuführen, verbindet man diese mit dem Capillarrohr *p*, gießt in *a* Quecksilber, bis *b* und *p* völlig gefüllt sind und verbindet *p* auch mit dem Gummischlauchstück *i* und öffnet die Hähne *o* und *v*. Ist durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Kugelgefäßes *e* alles Stickoxydgas in die Meßröhre *b* gedrängt, und hat die Schwefelsäure im Entwicklungsgefäß *c* das Capillarrohr bei *t* erreicht, so schließt man Hahn *v* und liest, nachdem man das Füllrohr *a* so gestellt, daß der Quecksilberspiegel in beiden Röhren *a* und *b* in eine Horizontalebene fällt, das Volumen des Gases ab, nachdem die Temperatur und der Barometerstand notiert worden.

Die Hempelsche Methode der Stickstoffbestimmung ist bequem, leicht auszuführen und giebt sehr scharfe Resultate bei all den Nitroverbindungen, die im Nitrometer ausschließlich Stickoxydgas entwickeln. Für solche stickstoffhaltigen Verbindungen aber, bei deren Zersetzung eine Entwicklung von Kohlensäure oder eines anderen Gases in irgend nennenswerter Menge erfolgt, ist das Nitrometer nicht anwendbar, denn die Genauigkeit der erzielbaren Resultate geht, wie dies ganz kürzlich, insbesondere von Hampe sehr deutlich nachgewiesen worden, durchaus verloren.

In ausgezeichnete Weise eignet sich zur Untersuchung mittelst des Hempelschen Nitrometers von Sprengstoffen, nur das aus Nitroglycerin-Präparaten extrahierte reine Nitroglycerin, denn selbst für von kohlensauren Salzen freie Schiefswolle ergibt das Nitrometer zu hohe Stickstoffgehalte; da nämlich die Schwefelsäure nicht genügend in die zahlreichen Hohlräume der Schiefswolle eindringt, wird eine relativ große Menge von Luft mit eingeschlossen und bleibt deren Stickstoffgehalt dem entwickelten Stickoxydgase beigemischt, dieser Stickstoffgehalt muß jedenfalls bestimmt, und von dem gemessenen Gasvolumen in Abzug gebracht werden.

Mit chemisch reinem, von Hampe selbst dargestelltem Nitroglycerin, erhielt dieser mit dem Hempelschen Nitrometer folgende vorzüglich gut übereinstimmenden Resultate:

Abgewogene Menge von Nitroglycerin g	Gefundenes Volumen von NO			Gefundener Gehalt an		Theoretischer Gehalt an	
	in ccm	bei einer Temperatur von Graden Celsius	bei einem Barometerstande von mm	Stickstoff pCt.	Trinitoglycerin pCt.	Stickstoff pCt.	Trinitoglycerin pCt.
0,2506	85,36	21,25	713	18,531	99,927	18,545	100,00
0,2844	96,10	21,25	718	18,511	99,810	"	"
0,2626	89,20	20,00	712	18,533	99,936	"	"

Bei diesen Bestimmungen wurden von Hampe auf das sorgfältigste mit Quecksilber kalibrierte Büretten benutzt, unter Berücksichtigung des Fehlers des Meniskus, ferner war eine Tabelle berechnet worden, welche für jeden Teilstrich der Skala den wahren Kubikinhalt der Büretten genau angab. Ebenso war der Rauminhalt des Capillarrohres *p* und des Kautschuckschlauches *i* ermittelt, und wurde derselbe bei Berechnung dem Inhalte der Bürette hinzuaddiert.

Um den oberen Meniskus der beiden Quecksilbersäulen in *a* und *b* leicht in eine Horizontalebene einstellen zu können, schaltet Hampe in den Schlauch *xy*, nahe bei *a* ein kurzes T-Stück von Glas ein, dessen seitliche Öffnung durch einen Kautschuckschlauch, wie die Abbildung zeigt, mit Schraubenquetschhahn verschlossen wird. Auf diese Weise kann durch Ablassen von Quecksilber die Quecksilbersäule in *a* in gleiches Niveau von *b* gebracht werden. Die ganz exakte Einvisierung der Quecksilberspiegel in den Röhren *a* und *b* wird durch ein an diese Röhren angelegtes Lineal erreicht, dessen Kante mit Hilfe einer Libelle eine genau horizontale Lage giebt. Zum Ablesen dient ein kleines Fernrohr.



Da Hampe namentlich bei der Analyse von Salpeter und Sprenggelatine beobachtete, dafs Partikelchen dieser Substanzen in dem kleinen Glasgefäß *k* derartig festklebten, dafs dieselben durch noch so kräftiges Schütteln des Entwicklungsgefäßes *c* von dem Quecksilber nicht herausgespült werden konnten, wurde mittelst Platindraht ein flaches Platinlöfchelchen zur Aufnahme der Substanz, an das kleine Glasgefäß *k* befestigt, und dieses als Reservoir für die konzentrierte Schwefelsäure benutzt. So erfolgt die Mischung der Schwefelsäure mit der Substanz erst im Entwicklungsgefäß, und da bis zum völligen Füllen und Verschließen desselben nur eine sehr kurze Zeit gehört, kann auch kein Verlust von Salpetersäure durch Abdunsten erfolgen. Durch diese Modifikationen hat das Hempelsche Nitrometer nicht unwesentliche Verbesserungen erfahren. Von Hampe sind sehr zahlreiche und mühevoll ausgeführt worden, zu ermitteln, ob bei Sprengstoffen, die wie Schiefswolle und Gelatine-Dynamite beim Behandeln mit Quecksilber und Schwefelsäure neben Stickoxydgas auch Kohlensäure liefern, beide Gase im Nitrometer neben einander bestimmt werden können. Die Versuche haben ergeben, dafs dies nur annähernd möglich ist.

Die Zusammensetzung der beiden gebräuchlichsten Sorten von Gelatine-Dynamiten möge hier eine Stelle finden.

Es besteht das

Gelatine-Dynamit I aus:

65 pCt. gelatiniertem Nitroglycerin	{	97,5 pCt. Nitroglycerin,
		2,5 „ Collodiumwolle,
35 pCt. Zumischpulver	{	75,0 „ Kalisalpeter,
		24,0 „ Cellulose,
		1,0 „ Soda.

Gelatine-Dynamit II aus:

45 pCt. gelatiniertem Nitroglycerin	{	97,5 pCt. Nitroglycerin,
		2,5 „ Collodiumwolle,
55 pCt. Zumischpulver	{	75,0 „ Kalisalpeter,
		24,0 „ Cellulose.
		1,0 „ Soda.

Auf zwei verschiedene Weisen hat Hampe versucht Stickoxydgas und Kohlensäure neben einander im Nitrometer zu bestimmen.

Zuerst wurde das Volumen des in das Mefsrohr übergeführten Gasgemisches bestimmt, alsdann bei geschlossenem Quetschhahn *v*, das Entwicklungsgefäß *c* abgenommen und nachdem es vollkommen getrocknet, wurden in das kleine Gefäß *k* ein Paar Kalistückchen gebracht, der Apparat wieder zusammengesetzt, und das Entwicklungsgefäß *c* bis zur Spitze möglichst luftfrei mit Quecksilber gefüllt. Nach wieder erfolgter Verbindung des Entwicklungsgefäßes mit dem Mefsrohre, liefs man, nach Öffnung der Hähne *o* und *v* alles Gas in das Entwicklungsgefäß zurücktreten, schlofs die Hähne wiederum und liefs

nach etwa 4—6 Stunden das von Kohlensäure befreite Stickoxydgas in das Mefsrohr übertreten und bestimmte sein Volumen.

Die erhaltenen Resultate fielen stets etwas zu hoch für die Kohlensäure, und mithin zu niedrig für das Stickoxydgas aus, weil es nicht gelang, das Mefsrohr sowie das Entwicklungsgefäß absolut luftfrei mit Quecksilber zu füllen. Die Luft bildet aber mit dem Stickoxyd Untersalpetersäure und diese wird von dem Kali unter Bildung von Kaliumnitrat und Kaliumnitrit absorbiert. Der Fehler betrug im Mittel einige Zentel-Prozente, und war größer als der gesammte Kohlensäuregehalt des Gelatine-Dynamits.

Weiter versuchte man das Stickoxydgas von der Kohlensäure dadurch zu trennen, daß man das Stickoxydgas durch fein zerriebenen, in konzentrierter Schwefelsäure verteilten Eisenvitriol absorbieren liefs. Zu dem Zwecke entfernte man bei geschlossenem Hahn *v* das Capillarrohr *p*, setzte in das Gummischlauchstück *i* einen Trichter mit ausgezogenem Rohr, brachte in denselben etwas Quecksilber und entfernte mittelst Platindrahtes jede Luftblase aus dessen Rohr. Nachdem der dünnflüssige, aus Eisenvitriol und Schwefelsäure bestehende Brei in den Trichter gegossen, senkte man bei geöffnetem Hahn *o* das Kugelgefäß *e* möglichst tief und öffnete dann vorsichtig den Quetschhahn *v*, worauf der Inhalt des Trichters in das Entwicklungsgefäß *c* flofs, natürlich schlofs man, ehe Luft mit eintreten konnte, den Quetschhahn.

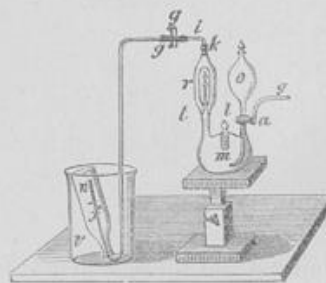
Die Absorption des Stickoxydgases erfolgt allerdings, wenn auch sehr langsam, aber auch ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Kohlensäure wird absorbiert. 1 ccm Schwefelsäure hatte etwa 0,0008 g Kohlensäure absorbiert.

Hampes Methode der Stickstoffbestimmung in salpetersauren Salzen und Äthern.

Die Methode beruht auf der Zerlegung der Nitroverbindung mittelst konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber, vollständiger Überführung der gebildeten Oxydationsprodukte des Stickstoffs mittelst Sauerstoffs und Wasserstoffsperoxyds in Salpetersäure und Bestimmung der letzteren durch Titrieren mit Natronlauge.

Nebenstehende Abbildung zeigt den von Hampe benutzten Apparat. Derselbe besteht aus einem gewöhnlichen Geißlerschen Kohlensäure-Apparat an dem nur der Hahn eine kleine Abänderung erfahren hat. Der Hahnschlüssel ist genau in der Mitte seiner Bohrung, und rechtwinklig zu dieser, an der einen Seite mit einer zweiten Bohrung versehen, die mittelst des inneren Hohlraumes des Hahnschlüssels, mit einer am einen Ende des Hahngriffes hergestellten Öffnung kommuniziert. Der Absorptions-Apparat besteht aus einem Medizinglase von etwa 500 ccm Inhalt, das mit der Öffnung nach unten in ein Becherglas schräg gestellt ist. Eine entsprechend gebogene Glasröhre führt zu der höchsten Stelle des Bodens vom Medizinglase und steht durch mit Quetschhahn verschließbarem Gummischlauch und einem rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen mit dem Geißlerschen Apparate in Verbindung. Außerdem ist ein mit Sauerstoff gefüllter Gasbehälter und ein kontinuierlich wirkender Kohlensäure-Entwicklungs-Apparat nebst zugehörigen Trockenapparaten erforderlich.

Da Stickstoffgas bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff allein nur zum Teil in Salpetersäure, zum anderen Teil aber in die leicht zersetzbare und flüchtige salpetrige Säure übergeführt wird, so wendet Hampe gleichzeitig noch Wasserstoffsperoxyd an, um die salpetrige Säure in Salpetersäure zu verwandeln. Das Wasserstoffsperoxyd muß aber frei sein von Metallsalzen, die mit Natronlauge eine Fällung geben, und der Gehalt an Superoxyd muß mit einer titrierten Kaliumpermanganat-Lösung bestimmt sein. Aus diesem Wasserstoffsperoxyd-Gehalt berechnet man, wieviel Kubikcentimeter Flüssigkeit erforderlich sind, um den in 1 g des Nitrats oder Salpeter-Äthers enthaltenen Stickstoff aus der Form von



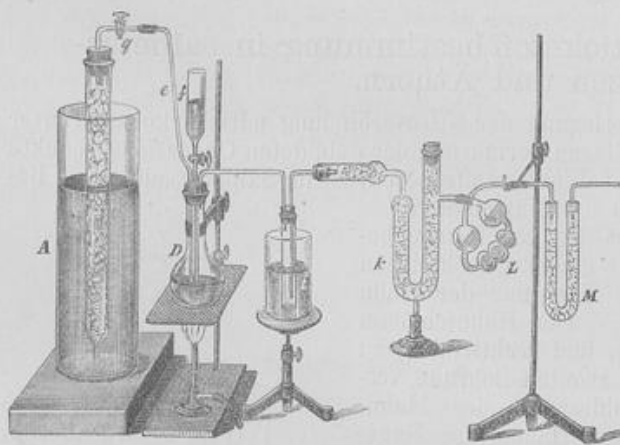
N_2O_3 in N_2O_5 überzuführen, d. h. man rechnet auf jedes Stickstoff-Atom ein Sauerstoff-Atom, gleich einem Molekül Wasserstoffsperoxyd. Von einer 1,5prozentigen Wasserstoffsperoxyd-Lösung genügt für 1 g Substanz, selbst wenn diese reines Nitroglycerin ist 30 ccm. Weiter muß der Gehalt der Wasserstoffsperoxyd-Lösung an Schwefelsäure bekannt sein.

Angaben über die Art, in welcher der Apparat gebraucht wird, müssen des beschränkten Raumes wegen unterbleiben. Näheres findet man in der bereits mehrfach citierten interessanten Abhandlung Hampes „Über die Analyse der Sprengstoffe“. Die nach dieser Methode von Hampe erhaltenen Resultate zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Die Methode besitzt vor dem Hempelschen Verfahren den Vorzug, daß eine bei der Zersetzung der Nitroverbindung auftretende Entwicklung fremder Gase, z. B. Kohlensäure, das Resultat der Stickstoff-Bestimmung nicht beeinflusst.

Böhmer's*) Methode das bei der Zersetzung von Nitraten entwickelte Stickoxydgas durch direkte Wägung zu bestimmen.

Auf Grund der von Böhmer**) gefundenen Thatsache, daß wir in der Chromsäure ein treffliches Absorptionsmittel für Stickoxydgas besitzen, hat derselbe den nebenstehend abgebildeten Apparat konstruiert, der es gestattet, das Stickoxydgas durch Absorption und Wägung zu bestimmen.

In einem, dem Champion-Pelletschen Zersetzungskölbchen ganz ähnlichem Glasgefäß *D* wird die Substanz mit wenig Wasser gebracht, und durch Öffnen des Quetsch-



hahns *g* durch Kohlensäure die Luft aus dem Gefäß verdrängt. Hierauf läßt man durch den Scheidetrichter *f* Eisenchlorür und sehr starke Salzsäure zufließen, stellt die Kohlensäure-Entwicklung bis auf ein Minimum ab und erwärmt die Flüssigkeit langsam bis zum Kochen. Das entbundene Stickoxydgas passiert zunächst das Reagenzrohr *i* auf dessen Boden sich mit wenig Wasser übergossen, etwa 0,5 g Soda befinden. Das Gas wird hier von geringen Mengen mitgerissener Salzsäure und dem größten Teil des Wassers befreit. Nach dem Passieren des Chlorcalciumrohres *k* gelangt es vollständig wasserfrei in das mit Chromsäure ge-

füllte Absorptionsgefäß *L*. Ist alles Stickoxydgas ausgetrieben, so leitet man kurze Zeit einen langsamen Strom Kohlensäure durch den Apparat, zieht ihn zunächst bei *i* und *k* auseinander, saugt mit Hilfe eines an *M* angesetzten Gummischlauches Luft hindurch und wägt *L* und *M*.

In salpetersaurer Lösung besitzt die Chromsäure die kräftigste Absorptions-Wirkung für das Stickoxydgas; deshalb wird der Absorptionsapparat mit 10—15 ccm einer 12prozentigen Salpetersäure gefüllt, in welcher 10 g Chromsäure gelöst waren. Eine solche Lösung konnte ohne Nachteil mehrere Male hintereinander benutzt werden.

Bei folgenden drei Analysen von Natriumnitrat wurden statt 0,25 g $NaNO_3$, die verwendet waren, erhalten: 0,2471 g $NaNO_3$, 0,2502 g $NaNO_3$, 0,2539 g $NaNO_3$.

Zwei nach dieser Methode von mir ausgeführte Stickstoff-Bestimmungen in Schießwolle ergaben unbrauchbare Resultate.

*) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 22 (1883) S. 20.

**) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 21 (1882) S. 212.

N_2O_3 in N_2O_5 überzuführen, d. h. ein Atom, gleich einem Molekül Wasserstoffsuperoxyd-Lösung genügt für 1 g Substanz. Weiter muß der Gehalt der Wasser...

Angaben über die Art, in beschränktem Raume wegen unterbleibender zitierten interessanten Abhandlung nach dieser Methode von Hampe stimmig. Die Methode besitzt vor allem bei der Zersetzung der Nitroverbindungen Kohlendioxid, das Resultat der Stick...

Böhmer's*) Methode das Stickoxydgas zu bestimmen

Auf Grund der von Böhmer angegebenen ein treffliches Absorptionsmittel für Stickoxydgas abgebildeten Apparat konstruiert, dessen Wirkung zu bestimmen.

In einem, dem Champion-Apparat ähnlichen Gefäß *D* wird die Substanz mit we...



gefüllte Absorptionsgefäß *L*. Ist alles Stickoxydgas durch einen langsamen Strom Kohlendioxid durchgeföhrt, so saugt mit Hilfe eines an *M* angesetzten...

In salpetersaurer Lösung zeigt die Wirkung für das Stickoxydgas; deshalb wird eine 12prozentige Salpetersäure geföhlt, die in Lösung konnte ohne Nachteil mehrere...

Bei folgenden drei Analysen wurden verwendet waren, erhalten: 0,2471 g...

Zwei nach dieser Methode vorgenommene Versuche ergaben unbrauchbare Resultate...

*) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem.
**) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem.



ein Sauerstoffgas Wasserstoffsuperoxyd-Lösung ist 30 cm. hoch bekannt sein. Die Bestimmungen müssen des berechneten bereits mehrfach strengstoffe". Die gute Übereinstimmung vorzug, das eine der Gase, z. B.

Nitratentbestimmen

der Chromsäure nebenstehend die Absorption und...

ähnlichem Glasgefäß des Quetschens die Luft drängt. Hierauf Scheidetrichter für sehr starke Salzsäure die Kohlendioxid ein Minimum abflüßigkeit langsam entbundene Stickstoffgas das Reagenzglas sich mit wenig etwa 0,5 g Soda wird hier von gelassener Salzsäure ein Teil des Wassers versetzen des Chlorogens es vollständig Chromsäure gekochte kurze Zeit einen und *k* auseinander, und wägt *L* und *M*. Die beste Absorptionslösung 10—15 cm einer sein. Eine solche Lösung 5 g $NaNO_3$, die in $NaNO_3$ Lösungen in Schiefs-