

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 4.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs im Natronsalpeter.

Von

Alberti u. Hempel in Magdeburg.

In Folge unserer Mittheilung über Bestimmung des Salpeterstickstoffs nach der Methode Ulsch (d. Z. 1891, 398) erhielten wir vielfach Zuschriften von sachverständiger Seite, welche sämmtlich darin übereinstimmen, dass die vorgeschlagene Methode sehr genaue Resultate liefert und ohne jede Schwierigkeiten auszuführen ist. Jedenfalls wurde allgemein die Unrichtigkeit der indirecten sogenannten Differenzmethode und die Nothwendigkeit anerkannt, dieselbe durch directe Bestimmungsmethoden zu ersetzen. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Mittheilungen von Oscar Hagen (Chemzg. 1891, 1528) und von R. Frühling (das. 1891, 1559). Der Erstere empfiehlt für die directe Bestimmungsmethode in wärmster Weise das Lunge'sche Nitrometer, der Letztere mit voller Berechtigung die von Wagner verbesserte Schloesing-Grandeau'sche Methode. Für uns ist dies Veranlassung gewesen, in Gemeinschaft mit unserem Mitarbeiter Dr. Creydt nochmals eingehend die verschiedenen indirecten und directen Bestimmungsmethoden zu prüfen, um dann ein begründetes Urtheil über die Art und Zeitdauer der Ausführung derselben und die Sicherheit der erhaltenen Resultate fällen zu können. Zu diesem Zwecke verschafften wir uns von grösseren Geschäftshäusern eine Reihe von Natronsalpeterproben, um möglichst verschiedene Handelswaare zur Untersuchung zu bringen. Von diesen Mustern wählten wir 6 Salpeter aus, welche wir nach fünf Methoden untersuchten.

	No. I	No. II
Wasser	= 2,38 =	2,16
Chlornatrium	= 1,23 =	1,17
Sulfate	= 0,27 =	0,28
Unlösliches	= 0,18 =	0,13
Salpetersaures Natron	= 95,94 =	96,26
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Resultate, welche sämmtlich Durchschnittszahlen von Doppeluntersuchungen sind, waren folgende (s. S. 102):

Wir bemerken zu diesen Zahlen, dass die Umrechnung des nach B, C, D, E gefundenen Gehaltes an Stickstoff auf salpetersaures Natron durchaus unberechtigt ist, wie wir dies später zeigen werden und von uns nur vorgenommen wurde, um die Differenzen, welche bei der Bestimmung und der Berechnung des salpetersauren Natrons nach den verschiedenen Untersuchungsmethoden sich ergeben, recht deutlich hervorzuheben.

Aus obiger Versuchsreihe folgt mit absoluter Sicherheit, dass die Bestimmung des Stickstoffs nach der indirecten Methode Maercker-Abesser, den directen Methoden Lunge, Schloesing-Grandeau, Ulsch gut übereinstimmende Resultate ergibt, letztere aber ganz bedeutend von der Differenzmethode (Bestimmung der Refractionsgrade — Gehalt an Wasser, des in Wasser unlöslichen Rückstandes, des schwefelsauren Natrons und des Chlornatriums) abweichen.

Nun ist es uns ja nicht unbekannt, dass auf vielen Versuchstationen, in Handels- und Fabrik-Laboratorien bereits seit längerer Zeit die eine oder die andere der aufgeführten vier Methoden (statt der Quarz- auch wohl die Chromatmethode) angewandt wird; ebenso sind wir aber auch darüber unterrichtet, dass der grosse Salpeterhandel nur nach der Differenzmethode (Bestimmung der Refractionsgrade) erfolgt. Der gesammte englische und hamburger Salpeterhandel wird auf Basis dieser Untersuchung abgeschlossen, die grössten Laboratorien in Magdeburg müssen gezwungener Weise die Differenzmethode fast immer ausführen. Um ersteres zu beweisen, liessen wir von drei der renomirtesten Handelschemiker Hamburgs je zwei der obigen sechs Salpeterproben untersuchen. Selbstverständlich sehen wir von der Veröffentlichung der Namen der betreffenden Chemiker ab. Die Resultate waren:

	No. III	No. IV	No. V	No. VI
Feuchtigkeit	= 2,10 =	2,24	= 2,13 =	2,70
Kochsalz	= 1,17 =	1,17	= 1,06 =	1,41
Salpetersaures Natron	= 96,50 =	95,52		
	<u>96,23</u>	<u>96,09</u>		
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>		

Dieselben decken sich mit dem von uns nach der Differenzmethode erhaltenen Befunde innerhalb der Fehlergrenze.

Indirecte Methoden			Directe Methoden		
A. Differenzmethode	B. Quarzmethode (Maercker-Abaser)	C. Mit Lunge's Nitrometer	D. Nach Schloesing-Grandean (von Warner verbessert)	E. Nach Ulich	
I 15,83 Proc. Stickstoff entspr. 96,10 Proc. salpetersaures Natron	Wasser Unlösliches Chlornatrium Schwefelsaures Natron = 2,33 Proc. = 0,06 - = 1,26 - = 0,25 - 3,90 Proc.	15,59 Proc. Stickstoff entspr. 94,66 Proc. salpetersaures Natron	15,57 Proc. Stickstoff entspr. 94,53 Proc. salpetersaures Natron	15,54 Proc. Stickstoff entspr. 94,35 Proc. salpetersaures Natron	
II 15,84 Proc. Stickstoff entspr. 96,17 Proc. salpetersaures Natron	Wasser Unlösliches Chlornatrium Schwefelsaures Natron = 2,15 Proc. = 0,11 - = 1,18 - = 0,39 - 3,83 Proc.	15,64 Proc. Stickstoff entspr. 94,96 Proc. salpetersaures Natron	15,61 Proc. Stickstoff entspr. 94,77 Proc. salpetersaures Natron	15,63 Proc. Stickstoff entspr. 94,90 Proc. salpetersaures Natron	
III 15,84 Proc. Stickstoff entspr. 96,14 Proc. salpetersaures Natron	Wasser Unlösliches Chlornatrium Schwefelsaures Natron = 2,23 Proc. = 0,12 - = 1,17 - = 0,34 - 3,86 Proc.	15,62 Proc. Stickstoff entspr. 94,84 Proc. salpetersaures Natron	15,62 Proc. Stickstoff entspr. 94,84 Proc. salpetersaures Natron	15,63 Proc. Stickstoff entspr. 94,90 Proc. salpetersaures Natron	
IV 15,80 Proc. Stickstoff entspr. 95,95 Proc. salpetersaures Natron	Wasser Unlösliches Chlornatrium Schwefelsaures Natron = 2,35 Proc. = 0,09 - = 1,29 - = 0,32 - 4,05 Proc.	15,65 Proc. Stickstoff entspr. 95,02 Proc. salpetersaures Natron	15,63 Proc. Stickstoff entspr. 94,90 Proc. salpetersaures Natron	15,56 Proc. Stickstoff entspr. 94,47 Proc. salpetersaures Natron	
V 15,84 Proc. Stickstoff entspr. 96,14 Proc. salpetersaures Natron	Wasser Unlösliches Chlornatrium Schwefelsaures Natron = 2,40 Proc. = 0,10 - = 1,02 - = 0,34 - 3,86 Proc.	15,56 Proc. Stickstoff entspr. 94,47 Proc. salpetersaures Natron	15,59 Proc. Stickstoff entspr. 94,65 Proc. salpetersaures Natron	15,64 Proc. Stickstoff entspr. 94,96 Proc. salpetersaures Natron	
VI 15,65 Proc. Stickstoff entspr. 95,01 Proc. salpetersaures Natron	Wasser Unlösliches Chlornatrium Schwefelsaures Natron = 3,18 Proc. = 0,13 - = 1,32 - = 0,36 - 4,99 Proc.	15,47 Proc. Stickstoff entspr. 93,93 Proc. salpetersaures Natron	15,44 Proc. Stickstoff entspr. 93,74 Proc. salpetersaures Natron	15,43 Proc. Stickstoff entspr. 93,68 Proc. salpetersaures Natron	

Der Hauptgedanke unserer Arbeit ist nun, die Aufhebung dieser höchst unrichtigen, im grossen Salpeterhandel aber noch allgemein angewandten Differenzmethode anzustreben. Um dies mit vollster Überzeugung zu können, musste nun noch der directe Beweis für die Unrichtigkeit der bisherigen Methode erbracht werden. Zu diesem Zwecke wurde in den vorliegenden Salpeterproben der Gehalt an Kali ermittelt und derselbe auf salpetersaures Kali umgerechnet. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

I. II. III. IV. V. VI.
 $\text{KNO}_3 = 7,21 \quad 4,66 \quad 5,02 \quad 5,47 \quad 5,11 \quad 5,18 \text{ Proc.}$

Bei diesem Gehalt an salpetersaurem Kali erklärt sich aus der unrichtigen Berechnung desselben als salpetersaures Natron bei der Differenzmethode ein Fehler von

I. II. III. IV. V. VI.
 $+0,19 \quad 0,12 \quad 0,13 \quad 0,15 \quad 0,13 \quad 0,13 \text{ Proc. Stickstoff.}$

Die Gesamtdifferenz zwischen den Resultaten der indirecten Differenzmethode A und der directen Bestimmungsmethode Ulsch war nach obenstehender Zusammenstellung:

I. II. III. IV. V. VI.
 $+0,28 \quad 0,22 \quad 0,23 \quad 0,19 \quad 0,20 \quad 0,22 \text{ Proc. Stickstoff.}$

Die Restdifferenz beruht auf dem Gehalt der Salpeterhandelswaare an organischen Stoffen, Brom- und Jodverbindungen u. s. w., welche mit noch geringerer Berechtigung als salpetersaures Natron berechnet werden, wie dieselbe für das salpetersaure Kali vorhanden ist. Es genügt ein Gehalt von 0,5 bis 0,8 Proc. an diesen Verbindungen und haben wir von der Bestimmung derselben abgesehen, da dieselbe in der Sache nicht ausschlaggebend ist.

Ehe wir nun zur Entscheidung der Frage übergehen, welche Methoden an Stelle der Differenzmethode zu empfehlen sind, dürfen wir wohl noch eine Zusammenstellung der Befunde von weiteren 18 Salpeterproben geben, welche von uns gleichzeitig nach der Differenzmethode wie nach der Methode Ulsch untersucht sind. Die nebenstehenden Resultate (Proc.) beruhen auf Doppelanalysen:

Auch bei dieser grösseren Reihe von Untersuchungen zeigt sich stets ein mehr oder weniger bedeutender Mindergehalt des Salpeters an Stickstoff nach der directen Methode Ulsch. Derselbe beträgt im Durchschnitt 0,23 Proc.

Von den von uns benutzten vier Methoden möchten wir die indirecte Bestimmungsmethode mit Quarz nach Maercker-Abesser (sowie auch die bei früherer Gelegenheit von uns geprüfte Chromatmethode) als am wenigsten zur allgemeinen Anwendung geeignet bezeichnen. Dieselbe ist in

Indirecte Differenzmethode							Directe Meth. n. Ulsch Stickstoff	Mindergehalt an Stickstoff n. Meth. Ulsch
Wasser	Unlös- liches	Chlor- natrium	Schwe- felsaures Natron	Berech- neter sal- petersaures Natron	Berech- neter Stickst.			
1.	2,30	0,14	0,73	0,25	96,58	15,91	15,74	0,17
2.	4,00	0,30	2,93	0,64	92,13	15,17	14,90	0,27
3.	2,38	0,16	1,73	0,33	95,40	15,71	15,52	0,19
4.	1,75	0,20	0,85	0,18	97,02	15,98	15,68	0,30
5.	1,80	0,31	0,99	0,39	96,51	15,90	15,61	0,29
6.	3,50	0,08	1,46	0,34	94,62	15,58	15,31	0,27
7.	2,10	0,06	1,58	0,30	95,96	15,81	15,58	0,23
8.	3,38	0,22	1,23	0,55	94,62	15,58	15,35	0,23
9.	2,50	0,06	1,84	0,40	95,20	15,68	15,44	0,24
10.	1,95	0,12	1,02	0,38	96,53	15,90	15,66	0,24
11.	2,55	0,00	1,01	0,17	96,27	15,86	15,64	0,22
12.	3,18	0,18	1,85	0,35	94,44	15,55	15,29	0,26
13.	2,95	0,16	10,47	0,43	85,99	14,16	13,92	0,24
14.	2,40	0,22	2,08	0,46	94,84	15,62	15,44	0,18
15.	2,65	0,25	1,49	0,43	95,18	15,68	15,43	0,25
16.	2,50	0,08	1,90	0,31	95,21	15,68	15,49	0,19
17.	2,85	0,08	0,83	0,56	95,68	15,76	15,61	0,15
18.	2,88	0,20	0,82	0,67	95,43	15,72	15,52	0,20

ihrer Ausführung sehr peinlich und langwierig und kann auch in selteneren Fällen, wenn die Salpeter jodsaure Verbindungen enthalten, unrichtige Resultate liefern. Nach unseren Prüfungen halten wir nun die übrigen drei Methoden, sobald nur auf Genauigkeit der Resultate Rücksicht zu nehmen ist, für durchaus gleich berechtigt. Wir sehen uns veranlasst, in dieser Beziehung den Auslassungen von Lunge über die Ulsch'sche Methode (d. Z. 1891, 633) entgegen zu treten, möchten jedoch vorher bemerken, dass wir dies nur im Interesse der Sache, nicht zur Vertheidigung unserer früheren Angaben thun. Wir bezweifeln nicht, dass der genannte Chemiker mit seinem so sinnreich ersonnenen Apparat, mit welchem auch wir sehr gut übereinstimmende Zahlen erzielt haben, äusserst genaue Resultate erhält. Immerhin ist dies kein Grund, eine andere Methode als ungenau hinzustellen, welche er nach seiner eigenen Mittheilung nie geprüft hat und deren Ausführung ihm auch unbekannt zu sein scheint. Die Bemerkungen über die Fehlerquellen der Ulsch'schen Methode (Anwendung von 10 cc Schwefelsäure u. s. w.) in der Lunge'schen Mittheilung werden dadurch hinfällig, dass kein Sachverständiger in der von ihm angenommenen Weise arbeiten wird. Auch beruht die Annahme doch wohl auf einem Irrthum, dass es bei Untersuchungen von ammoniakalischen Superphosphaten nicht auf 0,1 Proc. Stickstoff ankommt. Der pecuniäre Nachtheil — womit doch der Handel rechnet — ist bei Chilisalpeter geringer für eine Differenz von 0,1 Proc. Stickstoff, als bei ammoniakalischen Superphosphaten. Die Stickstoffbestimmung nach der jetzt allgemein angewandten verbesserten Kjeldahl'schen Methode ist —

gleichmässiges Untersuchungsmaterial vorausgesetzt — trotz der nachfolgenden Titration auf Hundertstel genau, wie uns dies schon von sehr vielen Collegen bestätigt ist. Für sehr ungleichmässige und feuchte Chilisalpetern, wie dieselben im Handel oft vorkommen, hat die Lunge'sche Methode betreffs Sicherheit der Resultate sogar einen Nachtheil gegenüber den beiden anderen Methoden — die Anwendung einer zu geringen Probemenge, etwa 0,4 g, zur Untersuchung. Hier kann man sich nur durch vorhergehendes Trocknen der Probe, gutes Zerreiben und inniges Mischen derselben und Umrechnung des Befundes auf ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt helfen, welche Operationen eine neue Fehlerquelle bedingen. Ein Urtheil sich darüber zu bilden, welcher von den drei Methoden betreffs Einfachheit und Raschheit der Ausführung der Vorzug zu geben ist, muss jedem Einzelnen überlassen bleiben. Wir zweifeln jedoch keinen Augenblick, dass der Praktiker, welcher eine grössere Anzahl von Salpeteruntersuchungen (wie wir annehmen stets Doppelanalyse) täglich auszuführen hat, sich nach eigener Prüfung unbedingt für die Methode Ulsch entscheidet. Mit den einfachsten Apparaten und titrirten Flüssigkeiten, wie dieselben in jedem mit Düngeruntersuchungen beschäftigten Laboratorium vorhanden sind, ist es möglich, Reihen von Untersuchungen nach dieser Methode gleichzeitig und rasch zu erledigen.

Wir gestatten uns nun zum Schluss unserer Arbeit, kurz diejenigen Gesichtspunkte hervorzuheben, welche nach unserer Ansicht für die Feststellung allgemein gültiger Untersuchungsmethoden für den Handel mit Chilisalpetern grundlegend sein müssen.

Die zur Untersuchung von Chilisalpetern noch vielfach angewandte indirecte Differenzmethode (Bestimmung der Refraktionsgrade) muss vollständig aufgegeben werden. Dieselbe liefert äusserst ungenaue Resultate und ist vom Standpunkte des Chemikers aus die Anwendung derselben nicht länger zu rechtfertigen.

Die directen Bestimmungsmethoden des Stickstoffs im Chilisalpetern mit dem Lunge'schen Nitrometer, nach der von Wagner verbesserten Schloesing-Grandeau'schen Methode und nach der Ulsch'schen Vorschrift geben genaue Resultate und ist die Einführung einer dieser Methoden anzustreben.

Bei denjenigen Chilisalpetern, welche für landwirthschaftliche Zwecke verwandt werden, ist im Attest nur der Gehalt an Stickstoff anzugeben, jedenfalls die unrichtige

Umrechnung auf salpetersaures Natron nur in Ausnahmefällen unter Vorbehalt zu gestatten.

Für die Untersuchung von Chilisalpetern, welche in der Technik Verwendung finden, ist, neben der directen Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, die Bestimmung der verunreinigenden Bestandtheile erforderlich und wird eine genauere Analyse unter Berücksichtigung der vorhandenen Kaliverbindungen nothwendig sein.

Im Jahre 1890 sind nach Europa 952 Millionen Kilogr. Chilisalpetern importirt und ist es im Interesse der Landwirthschaft und Industrie als eine Pflicht der theilhaftigen Chemiker zu bezeichnen, für einen so bedeutenden Handelsartikel sichere und allgemein anwendbare Bestimmungsmethoden der werthbestimmenden Bestandtheile festzusetzen und den bisherigen unrichtigen Untersuchungsgang zu verlassen. Immerhin ist dies unter Berücksichtigung der einschlägigen Handelsverhältnisse erst nach Jahren möglich und müsste dies Vorgehen von den Grosshändlern in diesem Artikel unterstützt werden, damit nicht der Zwischenhandel unter besonderen Bedingungen leidet.

Einige neue Laboratoriumsapparate.

Von

Dr. E. Sauer.

Bei unseren organischen Elementaranalysen macht sich öfter bei Anwendung des Glaser'schen Trockenapparates der Übelstand bemerkbar, dass der Apparat undicht ist. Es ist dieses auch leicht erklärlich dadurch, dass für die Waschflaschen, Chlorcalciumcylinder und Chlorcalciumrohre eine grössere Anzahl durchbohrter Stopfen verwandt wird.

Nach Dr. E. Täuber's Vorschlag construirt ich einen Wasch- und Trockenapparat, der im Ganzen nur 4 kleine und zwar undurchbohrte Stopfen hat. Wie aus der Fig. 42 ersichtlich, besteht der neue Apparat aus 4 Waschflaschen von bekannter, bewährter Construction; die Leitungsröhren sind oben eingeschmolzen, unten erweitert und mit Löchern versehen. Die Flaschen sind mit starker Kalilauge und conc. Schwefelsäure gefüllt. Nachdem der Sauerstoff bez. Luft die Flaschen durchzogen hat, geht das Gas durch das grosse U-Rohr, das oben enghalsig ist und mit zwei undurchbohrten Stopfen