

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 9.

Zur Stickstoffbestimmung in Nitrocellulose.

Von
G. Lunge.

In d. Zsch. (S. 200) hat F. M. Horn die Art und Weise beschrieben, wie er die Stickstoffbestimmung in rauchschwachem Pulver, Gelatinen und anderen Nitrocellulose enthaltenden Präparaten mittels meines Nitrometers ausführt, das ja wohl sehr allgemein zu diesem Zwecke verwendet wird. Er gibt an, er habe dazu „eine kleine Abänderung“ des Nitrometers vorgenommen, hat aber übersehen, dass ich schon vor 6 Jahren ganz genau dasselbe Verfahren für denselben Zweck beschrieben und dabei auch eine mit der seinigen so gut wie identische, aber an jedem gewöhnlichen Nitrometer in einigen Minuten anzubringende „Abänderung“ angegeben und gezeichnet habe (Chem. Ind. 1886, 273).

Der einzige Unterschied ist der, dass Horn dem Trichter des Nitrometers die Form einer Kugel statt der eines Cylinders gibt, was übrigens schon vor Jahren von verschiedenen Verfertignern des Nitrometers geschehen ist. An sich wäre das natürlich völlig unwesentlich, um so mehr, als auch Horn, genau wie ich es 1886 angegeben hatte, den Trichter mittels eines Kautschukstopfens und kleinen Schwanenhalsrohres zur Absperrung mit Schwefelsäure abschliesst; in der That war auch ich zuerst auf die Kugelform gekommen, hatte sie aber dann absichtlich verlassen und war zu der Form des gewöhnlichen cylindrischen Trichters, für den vorliegenden Zweck oben mit entsprechend grösserem Stopfen abgeschlossen zurückgekehrt, weil bei einem solchen die Einführung von Substanzen, sowohl in festem wie in flüssigem Zustande, weit leichter ohne Verlust geschehen kann, als bei einer mit engem Halse abgeschlossenen Kugel, die auch sonst keinerlei Vortheil bietet, aber viel schwieriger als ein cylindrischer Trichter zu reinigen ist. Herr Horn wird ohne Zweifel bei Einsicht meines oben angeführten Aufsatzes von 1886 selbst zugeben, dass ich ihm in jeder Beziehung zuvorgekommen bin. Ich habe auch damals die von Herrn B. Lee

in der (zu jener Zeit von Herrn Oscar Guttman geleiteten) Dynamitfabrik Isleten ausgeführten Beleganalysen gegeben und habe schliesslich darauf aufmerksam gemacht, dass bei meinem Instrumente in der von mir beschriebenen Abänderung kein Fehler durch die in der Substanz sehr häufig enthaltene Kohlensäure veranlasst wird, während ein solcher bei den bekannten Apparaten von Hempel und Lubarsch, die ausserdem weitaus complicirter sind, eintritt.

Ich möchte mir aber erlauben, bei dieser Gelegenheit die Aufmerksamkeit der Sprengstoffchemiker ganz besonders auf die von mir in d. Z. 1890, 142 beschriebene und S. 141 Fig. 46 abgebildete Form des „Gasvolumeters“ mit besonderem Reactionsgefäss zu lenken, dessen Trichter für den im Obigen beschriebenen Zweck natürlich ebenfalls mit dem i. J. 1886 von mir und jetzt nochmals von Horn beschriebenen Schwefelsäureabschluss versehen wird. Die grössere Complicirtheit des Apparates und die entsprechend etwas höheren Anschaffungskosten werden durch so handgreifliche Vortheile aufgewogen, dass sicher kein Chemiker, der auch nur einmal eine Stickstoffbestimmung in Salpeter, Nitroglycerin, Pyroxylin oder ähnlichen Körpern damit vorgenommen hat, wieder zu dem gewöhnlichen Nitrometer greifen wird. Bei diesem muss das Messinstrument jedesmal von der Säure und von Zeit zu Zeit von dem Schlamme von Mercurosulfat gereinigt werden; die Ablesung wird zuweilen, wenn auch nur bei geringerer Übung, durch diesen Schlamm und dadurch entstehenden Schaum erschwert; man muss behufs Abkühlung das ganze Instrument längere Zeit nach Durchführung der Zersetzung stehen lassen; die Compensation der Säureschicht durch eine entsprechend geringere Quecksilberhöhe im Niveaurohre bleibt doch immerhin eine gewisse Unbequemlichkeit und verlangt einige Erfahrung, um sofort ganz richtige Ergebnisse zu liefern. Alle diese Übelstände verschwinden vollkommen bei Anwendung eines besonderen „Reactionsgefässes“ mit eigenem Niveaurohr, das an einer zweiten Stange desselben Statives, welches auch das Gasvolumeter trägt, oder aber an einem besonderen Stative angebracht wird. Die Auf-

lösung des Präparates in Schwefelsäure und die Entwicklung des Stickoxyds durch Schütteln mit Quecksilber vollziehen sich hier in einem dazu bequemer gestalteten, nicht eingetheilten Gefässe, das man dann beliebig lange bis zum völligen Erkalten stehen lässt. Erst dann wird das darin enthaltene Gas in das trockene Messrohr des Gasvolumeters übergeführt und darin mit äusserster Schärfe und gleich auf 0° und 760 mm reducirt abgelesen, ohne dass von Schaum, Schlamm, Compensation für Säureschicht u. dgl. die Rede ist. Das Gasmessrohr bleibt immer rein und man kann mit einem und demselben Gasvolumeter in derselben Zeit die doppelte, dreifache oder noch mehrfache Zahl von Bestimmungen wie mit dem gewöhnlichen Nitrometer ausführen, wenn man nur entsprechend viele „Reactionsgefässe“ besitzt, deren Inhalt nach dem Schütteln dem Erkalten zur späteren Messung im Gasvolumeter überlassen wird, während man sofort eine neue Zersetzung in einem neuen Reactionsgefässe vornimmt.

Man könnte sogar noch weiter gehen und bei Anwendung des von mir beschriebenen Reactionsgefässes die Gasmessung selbst in einem beliebigen, mit Wasser gefüllten Nitrometer, oder auch in einer Hempel'schen Gasbürette u. dgl. vornehmen. Ich führe dies aber nur an, damit nicht Jemand anders diese „Erfindung“ macht und als die seinige der Welt übergibt, und möchte im Gegentheil jeden Chemiker davor warnen, etwas derartiges anders als im Nothfall zu thun. Ich will gar nicht davon reden, dass man dann von vornherein das Princip des „Gasvolumeters“ aufgeben und die abgelesenen Volumina immer für Feuchtigkeit, Druck und Temperatur corrigiren muss. Aber man opfert zugleich auch die völlig zweifellose, reinliche Ablesung über Quecksilber der niemals so genauen Ablesung über Wasser, und, was das Schlimmste ist, man setzt sich Fehlern durch Löslichkeit des Stickoxyds in dem, selbst bei äusserem Abschluss mit Öl u. dgl. sicher auf die Länge nicht sauerstofffrei zu haltenden Sperrwasser aus. Letzteres ist überhaupt ein Fehler, an den man bei den Messungen von Stickoxyd über Wasser immer denken sollte. Man scheue also nicht die einmalige Ausgabe für 2 k Quecksilber! Auch ist bei Quecksilberfüllung ein Wassermantel um das Gasmessrohr vollkommen entbehrlich, während er bei einem mit Wasser gefüllten Rohre allerdings gefordert werden muss, wenn man nicht sehr lange Zeit bis zur Messung des Gases warten will.

Es sei mir endlich noch verstattet, auf meinen Aufsatz über die zweckmässigste Form des Gasvolumeters (d. Z. 1891, 410) zurückzukommen. Ich habe neuerdings eine Form des Gasmessrohres construirt, bei der man den beiden, von einander recht verschiedenen Fällen von Stickstoffbestimmungen u. dgl. m., wie sie in chemischen Fabriken vorkommen, gleich gut entsprechen kann. Der eine Fall ist der, wo man nur einige cc Gas entwickelt, also in Kammerensäuren, Nitrosen, Abfallsäuren von der Dynamitfabrikation u. s. w. Hier muss man ein Messrohr haben, das bis an den Hahn getheilt ist. Der zweite Fall ist der, wo man behufs grösserer Genauigkeit der Analyse über 100 cc Gas entwickeln will, wie zur Analyse von Salpeter, Dynamit, Pyroxilin, Braunstein, Chlorkalk, Chamäleon u. s. w., oder bei der Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten und von Kohlenstoff in Eisen nach Lunge und Marchlewski (d. Z. 1891, 229 u. 412). Hier wäre es sehr unbequem, ein Gasmessrohr von über 100 cc Inhalt in Form einer gewöhnlichen, überall gleich weiten Bürette mit Eintheilung von oben bis unten anzuwenden, und hatte ich deshalb schon vor vielen Jahren das Rohr oben kugelförmig erweitert und nur darunter von 100 bis 130 u. dgl. eingetheilt; dann kann man aber keine kleinen Gasmengen darin abmessen (ausser bei unseren Kohlensäurebestimmungen, wo das Gas grössten theils aus Wasserstoff besteht).

Man kann aber beide Zwecke erfüllen, wenn man dem Gasmessrohre des Nitrometers oder Gasvolumeters die in der beistehenden Figur 112 dargestellte Form gibt, bei der zunächst unter dem Hahn ein enges, von 0 bis 30 cc in $\frac{1}{10}$ getheiltes Rohr, dann eine kugelförmige Erweiterung und darunter wieder ein cylindrisches, von 100 bis 130 cc in $\frac{1}{10}$ getheiltes Rohr kommt. Selbstredend dient der obere Theil für die Messung kleiner Gasmengen, der untere erstens für grössere Gasmengen und zweitens für die Kohlensäurebestimmungen nach Lunge und Marchlewski. C. Desaga in Heidelberg liefert diese Form zu demselben Preise wie die gewöhnliche.



Fig. 112.