

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1893. Heft 6.

Beitrag  
zur Bestimmung des Stickstoffs in Kalii-  
Natron-Salpeter und in Salpetersäure.  
Von  
Julius Stoklasa.

Forschen wir in der umfangreichen Literatur über die Bestimmung des Stickstoffs in den Nitraten und in der Salpetersäure nach, so finden wir, dass über die Bedeutung und Werth der einzelnen Methoden verschiedene Ansichten ausgesprochen wurden. Aus meiner längeren Praxis erlaube ich mir zur

Aus den neuesten Methoden, die auf der Reduction der Salpetersäure in Ammoniak in alkalischer Lösung durch den Wasserstoff in statu nascendi beruhen, wie Sievert, Stutzer (d. Z. 1890, 695), Schmitt (Chemzg. 1890, 926 und 1410), Böttcher (Landw. Vers. 41, 165) und Ulsch (Chem. Centr. 1890, II, 926), empfiehlt sich am besten die neueste Modification nach A. Devarda (Chemzg. 1892, 1952). Um festzustellen, wie weit richtige und verlässliche Resultate verschiedene Methoden liefern, habe ich vergleichende Analysen der Niträte durchgeführt und zwar:

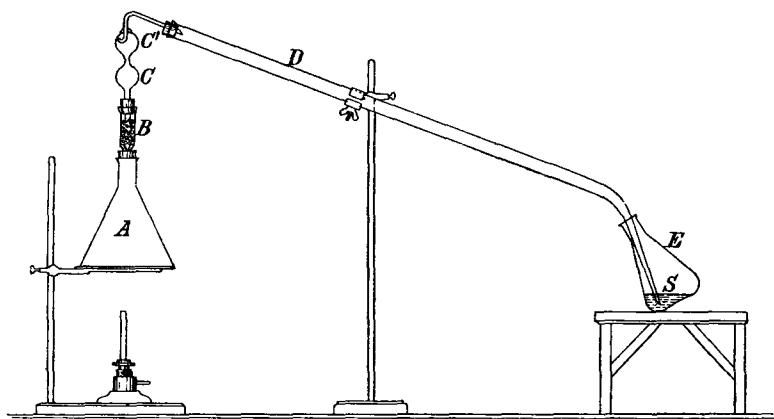


Fig. 76.

Beurtheilung einzelner analytischen Methoden auch meine Erfahrungen beizufügen. Von den mehr üblichen directen Methoden wählte ich die anerkannte, durch Wagner abgeänderte Methode von Schlösing-Grandeau und Lunge's Nitrometer. In Österreich wird zur Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter häufig die „Silbermethode“<sup>1)</sup> von Wolfbauer verwendet.

<sup>1)</sup> 10 g Salpeter werden in Wasser aufgelöst und die Lösung zu 1000 cc verdünnt. Ein Theil dieser Lösung wird durch ein trockenes Papierfilter abfiltrirt. In 100 cc des klaren Filtrates wird zuerst unter Zusatz des chlorfreien Kalichromates bestimmt, wie viel  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung zur Ausscheidung der in ursprünglicher Lösung enthaltenen halogenen Elemente nötig ist. Weitere 50 cc Lösung werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade dreimal nach einander mit verdünnter Salzsäure abgedampft, die Trockensubstanz in eine Platinschale mit Wasser abgespült und ganz gelinde ausgeglüht. Die Salpetersäure wird dadurch durch Chlor ersetzt. Das resultirende Salz wird in

- a) nach Schlösing-Grandeau's Methode (abgeändert von Wagner),
- b) mit Lunge's Nitrometer,
- c) nach Stutzer's Methode,
- d) nach Devarda's Methode.

I. Kaliumnitrat. In den betreffenden Versuchen wurden 10 g reines Kaliumnitrat in destillirtem Wasser aufgelöst und zu 1000 cc Lösung verdünnt.

Zur Analyse mittels Nitrometer wurden 10 g Kaliumnitrat oder 10 g Salpetersäure in Wasser aufgelöst und zu 200 cc verdünnt. Von derselben Lösung wurden 2 cc mit einer feinen und genauen Pipette abgemessen und in das Nitrometer eingebracht. Der

einer geringen Menge Wasser aufgelöst und unter Zusatz von Kalichromat mit  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung titriert. Aus der Differenz von beiden erhaltenen Mengen der  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung wird der Prozentgehalt des Stickstoffs berechnet. 1 cc  $\frac{1}{10}$  n. Ag NO<sub>3</sub> = 0,001401 N.

Glastrichter wurde mit 3 cc chemisch reiner Schwefelsäure von 60° Bé. und dann mit 6 cc Schwefelsäure von 66° Bé. abgespült. Ich bemerke noch, dass das Messrohr sehr gut gekühlt werden muss und unter ständiger Bewegung des Quecksilbers.

Die Reduction der Salpetersäure nach Devarda wurde in einem neben abgebildeten Apparate, welcher die ganze Operation erklärt, durchgeführt.

Der Erlenmeyer'sche Kolben A (Fig. 76) ist von Kupferblech verfertigt. Durch kupfernen Kolben wird nämlich die Reduction der Salpetersäure und die Destillation des gebildeten Ammoniaks beschleunigt. Der Kolben ist mit einem Glascylinder verbunden, an dessen Boden sich ein durchlöcherter Platinconus (grössere Löcher) befindet und mit Glasperlen von Erbsengrösse gefüllt ist. Der Glascylinder B ist mit zwei Glaskugeln C und C' verbunden, deren Kriegerohr in ein Glasrohr D, welches 2 cm im Durchmesser und 85 cm Länge hat, einmündet. Das Rohr ist am Ende gebogen und läuft in eine Spitze aus, welche in 20 cc norm. Schwefelsäure in dem Erlenmeyer'schen Kolben E eingetaucht ist.

Wird die Analyse vorgenommen, so bringt man in den Kupferkolben 50 cc Salpeterlösung (0,5 g Nitrat), 200 cc Wasser, 40 cc KOH 33 Bé., 5 cc Alkohol und endlich 2,5 g fein zerriebene Devarda's Legirung. Sodann wird der Kolben sofort mit den anderen Theilen des Apparates verbunden und ganz gelinde erwärmt. In 20 Minuten wird die ganze Reduction beendet. Das gebildete Ammoniak wird in weiteren 20 Minuten vollständig überdestillirt. Der Kolben E wird nach der Destillation so gestellt, dass die Spitze des Rohres nur in den Hals des Kolbens hineinreicht, es wird noch einige Minuten destillirt und die Spitze vollkommen mit Wasser abgespült. Zum Inhalte des Kolbens E werden nach der Abkühlung einige Tropfen Methylorangelösung zugesetzt und die Flüssigkeit mit  $\frac{1}{2}$  norm. Kalhydrat titriert.

Das chemisch reine Kaliumnitrat enthält 13,86 Proc. N. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

Schlösing- Grandeau	Lunge's Nitrometer	Stutzer	Devarda
Proc. N	Proc. N	Proc. N	Proc. N
I 13,78	13,84	13,85	13,88
II 13,79	13,81	13,86	13,90
III 13,73	13,89	13,91	13,91
IV 13,79	13,85	13,98	13,97

II. Chilisalpeter. Der Chilisalpeter enthielt in 100 Theilen:

	A	B	C
H <sub>2</sub> O	= 2,20	2,56	2,97
Na Cl	= 1,24	1,23	1,17
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= 0,35	0,37	0,38
Unlös. Rückstand	= 0,09	0,10	0,12
NaNO <sub>3</sub> (berechnet)	= 96,12	95,74	95,36
	100,00	100,00	100,00

Die indirekte Methode (Stickstoff aus der Differenz berechnet) liefert folgende Resultate:

A enth. NaNO <sub>3</sub>	= 96,12 Proc.	= 15,82 Proc. N (ber.)
B - - -	= 95,74 -	= 15,75 - - -
C - - -	= 95,36 -	= 15,69 - - -

Mittels directen Methoden gefunden: Proc. N.

Berechnet	Schlösing- Grandeau	Lunge's Nitrometer	Stutzer	Devarda
A 15,82	15,60	15,59	15,61	15,62
B 15,75	15,52	15,54	15,60	15,58
C 15,69	15,50	15,45	15,51	15,59

Vergleichen wir die berechnete Menge Stickstoff mit den mit Lunge's Nitrometer gefundenen Zahlen, so erhalten wir folgende Differenzen:

berechnet:	gefunden:	Differenz:
A 15,82 Proc.	15,59 Proc.	0,23 Proc.
B 15,75 -	15,54 -	0,21 -
C 15,69 -	15,45 -	0,24 -

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, wie übrigens Alberti und Hempel in dieser Zeitschr. 1892, Heft 4 richtig bemerkten, dass die indirekte Differenzmethode (Bestimmung der Refractionsgrade) absolut unrichtig ist und sollte aus den Geschäftsanalysen ausgestrichen werden.

Treten wir endlich zur Bestimmung der Salpetersäure. Es wurden drei Arten Salpetersäure untersucht:

- A. chemisch reine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,385,
- B. rohes Product vom spec. Gew. 1,330,
- C. Salpetersäure als Abfall von der Dynamitfabrikation vom spec. Gew. 1,363.

Für die Bestimmung mit Nitrometer wurden 8 bis 10 g Salpetersäure abgewogen und zu 200 cc mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung wurden 2 cc in das Nitrometer gebracht. Für die Bestimmung nach Devarda und Stutzer wurden 10 g Salpetersäure mit verdünnter Natronlauge bis zur neutralen Reaction neutralisiert und zum Liter verdünnt. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

Gefunden	Proc. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :
Lunge's Nitrometer	
A 52,84	52,93
B 43,96	43,78
B 43,84	43,79
C 49,78	49,80
	Devarda
A 52,86	
B 43,98	
B 43,95	
C 49,79	

Aus allen diesen Analysen folgt:

1. dass alle hier besprochenen Methoden (Schlösing-Grandeau, Lunge, Stutzer, De-

varda) sehr genaue und richtige Resultate liefern,

2. was die schnelle Arbeit anbelangt, so empfehle ich in erster Reihe das Nitrometer von Lunge. Mit demselben kann man unter Anwendung der Nitratlösungen und Salpetersäure bei vollkommener Gewandtheit im Umgehen mit dem Apparate die ganze Analyse in 30 bis 40 Minuten durchführen. Was Alberti und Hempel an dieser Art der analytischen Bestimmung mit Nitrometer ausstellen, hat unter den angeführten Verhältnissen der Analyse keine Bedeutung.

3. In zweiter Reihe kann man die Reductionsmethode mit Devarda's Legirung unter Anwendung des oben abgebildeten Apparates anempfehlen. Die Devarda'sche Legirung kann jeder leicht vorbereiten. In einem hessischen Tiegel werden 50 Th. Kupfer, sodann 45 Th. Aluminium geschmolzen und zu der flüssigen Mischung noch 5 Th. Zink zugesetzt. Somit ist die Legirung fertig.

Die von Devarda vorgeschlagene Art der Bestimmung des Stickstoffs in alkalischer Lösung wurde dadurch in ein günstiges Licht gestellt. In einer Stunde ist die Analyse beendet und was sehr wichtig ist, dass die Methode verlässliche Resultate liefert.

### Bemerkungen zur Darstellung von Benzidin.

Von

Dr. Ernst Erdmann.

In Heft 3 dieser Zeitschrift veröffentlichte Herr H. Teichmann Angaben zur Darstellung von Benzidinsulfat, welche mich zu einigen Bemerkungen veranlassen.

Vor neun Jahren, als nach Entdeckung der ersten substantiven Baumwollfarbstoffe die chemische Industrie ihre Aufmerksamkeit den aromatischen Diaminbasen, in erster Linie dem Benzidin, zuzuwenden begann, und als es sich darum handelte, ein Recept für die technische Gewinnung des Benzidins auszuarbeiten, habe ich eine Reihe von Versuchen zu diesem Zwecke angestellt und kann für den Laboratoriumsgebrauch ein von dem Teichmann'schen etwas abweichendes Verfahren empfehlen, welches weniger zeitraubend ist und verhältnismässig gute Ausbeute liefert. Der Unterschied besteht hauptsächlich darin, dass man eine grössere Menge und eine viel concentrirtere Natronlauge anwendet; die Reactionswärme

wird dann beim Eintragen des Zinkstaubs so gross, dass eine äussere Erwärmung nicht nötig ist, und man nur für ein gutes Durcheinandermischen der Substanzen Sorge zu tragen hat.

Ich habe mich zum Zwecke der Reduction des Nitrobenzols mit Vortheil eines hohen Thoncyliners bedient, welcher oben mit seitlichem Tubus versehen und mit einem Deckel zu verschliessen war. Zum Durchmischen dient eine an langem Stiel befestigte, mehrfach durchlöcherte Scheibe von Holz oder Eisen. Dieselbe passt in den Thoncyylinder hinein, ihr Stiel führt durch ein im Deckel befindliches Loch nach aussen, so dass der Apparat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Butterfasse besitzt<sup>1)</sup>. Der erwähnte Tubus wird mit einem abwärts gerichteten Kübler verbunden und nun der Thontopf beschickt mit

2 k Nitrobenzol,  
6 l Natronlauge von 40° Bé.  
2 l Wasser,  
1 l Alkohol.

Der Zusatz von Alkohol ist zwar nicht unbedingt erforderlich und wird meines Wissens bei fabrikmässiger Darstellung des Benzidins nicht mehr angewandt, für die Darstellung im kleinen Maassstabe lässt er jedoch nach meinen Erfahrungen die Reduction glatter und gleichmässiger verlaufen.

In den wie beschrieben beschickten Apparat werden unter Lüften des Deckels bez. durch einen im Deckel befindlichen Tubus allmäthlich 3,4 k Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen und die Substanzen durch Auf- und Niederbewegen des Rührers durcheinander gemischt. Bald erwärmt sich bei fortgesetztem Eintragen die Masse, und es beginnt eine lebhafte Reaction, während nitrobenzolhaltiger Alkohol abdestillirt. Das Destillat wird wiederholt zurückgegeben und der Zusatz von Zinkstaub so geregelt, dass die Reaction im Gange bleibt, ohne doch so heftig zu werden, dass etwa ein Überschäumen der Masse stattfinden könnte. Die Wärmeentwicklung ist bei dieser Reaction sehr stark, und kann bei grossen Posten sogar zu Explosionen Anlass geben,

<sup>1)</sup> An Stelle des beschriebenen Apparates aus Thon kann natürlich für die Reduction kleinerer Mengen Nitrobenzol ebensowohl ein grosser Glaskolben dienen, durch dessen Stopfen ein Rohrstutzen geführt ist; letzterer wird durch Gummischlauch mit einem Rückflusskübler verbunden, so dass der Kolben nach Belieben geschüttelt werden kann.  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  k Nitrobenzol lässt sich auf diese Weise in einem 3- bis 5-l-Kolben gut reduciren. Andauerndes kräftiges Schütteln ist für einen guten Verlauf wesentlich.