

### Über gasvolumetrische Analyse mit dem „Zersetzungskolben“ und die Stickstoffbestimmung in rauch-schwachen Pulvern.

Von E. BERL und A. W. JURRISEN.

(Eingeg. 2.12. 1909.)

Durch die Konstruktion des Nitrometers und des Gasvolumeters durch *Lunge* ist die ursprünglich von *W. Crum* aufgefundene Reduktion von Salpetersäure resp. salpetriger Säure zu Stickoxyd durch Quecksilber bei Gegenwart von Schwefelsäure zu einer der häufigst durchgeführten Operationen der technischen Analyse geworden. Indes ist die Anwendung der genannten Apparate in manchen Fällen nicht angängig, von denen einige im nachfolgenden beleuchtet werden sollen.

Zuweilen kommen anorganische oder organische Nitrate und Nitrite zur Untersuchung, welche in Wasser und in Schwefelsäure schwer oder nicht lösliche Beimengungen (z. B. das Gur bei Gurdynamit) enthalten, die beim Einbringen der Probe in den Stickoxydentwicklungsapparat zu Verlegungen der Hahnbohrung Anlaß geben. In gleicher Weise machen manche Cellulosenitrate, welche beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure Klumpen bilden, bei der nitrometrischen Analyse Schwierigkeit.

Die Hauptschwierigkeit, welche häufig bei Stickstoffbestimmungen, besonders von organischen Salpetersäureestern, beobachtet wird, liegt in der geringen Lösungsgeschwindigkeit mancher Produkte in konz. Schwefelsäure. Vorzüglich bei gelatinirten Pulvern tritt dies in Erscheinung. Abgesehen von dem großen Zeitverlust, der beim Versuch, solche schwer lösliche Stoffe in Schwefelsäure zu lösen, eintritt, sind die nach endlich vollzogener Lösung und Durchführung der Reduktionsreaktion mit Quecksilber erhaltenen Resultate fehlerhaft. Neben der normalen Funktion der konzentrierten Schwefelsäure, als lösendes Agens zu dienen, ferner die Reduktion zu Stickoxyd über die Sulfonitronsäure zu bewirken, tritt ihre Eigenschaft als oxydierendes Agens stark in den Vordergrund. Die bei der kalten Verseifung entstandenen Celluloseschwefelsäuren oder Glycerinschwefelsäuren werden oxydiert, dies unter Bildung von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, welche beim Schütteln mit Quecksilber vollständig entbunden werden und ein zu hohes Resultat verursachen. Neben dieser oxydativen Wirkung der konz. Schwefelsäure kommt auch ihre wasserentziehende Wirkung in Betracht, welche ebenfalls zu hohe Werte, oft durch Kohlenoxydbildung, veranlaßt. Diese Fehler können bei zu langer Zeitdauer der Analyse dadurch teilweise kompensiert werden, daß die im Verlaufe des Lösungsvorganges entstehende Nitrosylschwefelsäure (die bei der kalten Verseifung gebildete Salpetersäure

beteiligt sich natürlich auch an der Oxydation der organischen Substanz und wird in Nitrosylschwefelsäure übergeführt) zu Oximbildung Anlaß gibt, wodurch, da solche Verbindungen beim Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure ihren Stickstoff nicht als Stickoxyd abgeben, zu niedrige Werte erhalten werden (s. *Wohl* und *Poppenberg*, *Berl. Berichte* **36**, 676 [1903]). Auch dieser Fehler wird um so größer, je länger die Lösedauer des organischen Nitrats in konz. Schwefelsäure ist.

Um die Lösungsgeschwindigkeit zu erhöhen, ist von *Lubarsch* (Programm des Friedrich-Realgymnasiums, Berlin 1885) ein modifiziertes Nitrometer angegeben worden, in welchem durch Schütteln der Analysesubstanz mit Schwefelsäure eine raschere Lösung erzielt werden könne, die durch Erwärmen noch befördert werden solle. Das *Lubarsch*sche Instrument besitzt mehrere Nachteile, von denen der bereits von *Lunge* (*Chem. Ind.* **9**, 273 [1886]) hervorgehobene der wesentlichste ist, nämlich der, daß zur zu untersuchenden Probe zugesetzte Carbonate bei der Reaktion Kohlendioxyd ergeben, das als Stickoxyd gemessen und berechnet wird. Das Gleiche gilt von anderen Zusätzen, welche mit konz. Schwefelsäure Gase entwickeln.

Der Vorschlag von *Lubarsch* (l. c.), die Lösungsgeschwindigkeit durch Erwärmen zu erhöhen, führt leicht zu fehlerhaften Resultaten. Es ist bekannt, daß z. B. beim Erwärmen von Cellulose mit konz. Schwefelsäure ganz beträchtliche Mengen Kohlenoxyd gebildet werden (s. hierzu *Berl* und *Smith*, *Berl. Berichte* **40**, 906 [1907]), und im experimentellen Teil wird ein Versuch angeführt werden, bei dem beim Behandeln eines Cellulosenitrats mit 12,40% Stickstoff mit Schwefelsäure in der Wärme ein scheinbarer Stickstoffgehalt von 14,55% gefunden wurde und dies, wie durch Untersuchung des gebildeten Gasgemisches mit Lauge und mit Ferrosulfatlösung nachgewiesen werden konnte, infolge Bildung von in diesen Agenzien nicht löslichem Kohlenoxyd.

Die Methode von *Schlösing-Grandea* zeigt in gleicher Weise den Nachteil der schweren Angreifbarkeit vieler gelatinierter Pulver durch das reduzierende Agens: Eisenchlorür und Salzsäure und ist in ihrer gewöhnlichen Ausführungsform für Untersuchung von Nitroglycerinpulvern, wegen der Flüchtigkeit des Nitroglycerins im Vakuum und mit Wasserdämpfen, unbrauchbar.

Die Stickstoffbestimmungsmethode von *Dumas* ließe sich natürlich in jedem Falle verwenden. Sie gibt bei sehr vorsichtig geleiteter Verbrennung um 0,1—0,2% zu hohe Werte. Erfolgt, wie dies auch bei feiner Zerteilung des Pulvers leicht möglich ist, etwas lebhaftere Verbrennung einzelner Stückchen, so wird häufig ein zu hohes Resultat gefunden, bedingt dadurch, daß gebildetes Kohlenoxyd durch das glühende Kupferoxyd nicht völlig zu Kohlendioxyd oxydiert und entstandenes Stick-

oxyd durch die vorgeschaltete glühende Kupferspirale nicht vollständig zu Stickstoff reduziert worden ist.

Die jüngst von Poppenberg und Stephan (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4, 350 [1909]) beschriebene Methode ist für gelatinisierte Pulver jedenfalls mit Vorteil zu gebrauchen.

#### Beschreibung des „Zersetzungskolbens“.

Im nachfolgenden soll ein Apparat beschrieben werden, mit dem es gelingt, die oben erwähnten Schwierigkeiten zu vermeiden und die Analyse von trockenen oder feuchten Nitraten oder Nitriten nach der nitrometrischen Quecksilbermethode mit kleinen Quantitäten Quecksilber (1–2 ccm) durchzuführen, die Analyse von rauchschwachen Pulvern mit geringem Zeitverbrauch zu bewerkstelligen und die Stickstoffbestimmung in Stoffgemischen auszuführen, welche wie Zumschpulver und viele Sicherheitssprengstoffe Zusätze wie Carbonate, Mehl usw. enthalten.

Darüber hinaus gelingt es durch eine entsprechende Vorbehandlung (durch Verbrennen

säureestern zugesetzten Nitroverbindungen zu ermitteln.

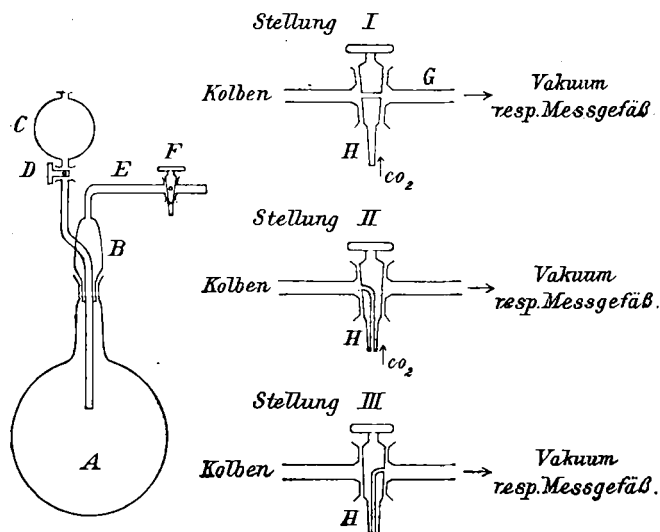
Die Analyse wird in einem „Zersetzungskolben“<sup>1)</sup> (siehe Fig.), einem starkwandigen Rundkolben A von 250–300 ccm Inhalt, durchgeführt. Durch einen sorgfältigsten ausgeführten Glasschliff ist eine Glashaube B anzufügen, welche einerseits einen Tropftrichter C mit Glashahn D, andererseits ein Capillarrohr E trägt, das durch einen Dreiweghahn F abschließbar ist. Schliffstelle und Glashähne müssen vor jedem Versuch mit einem trockenen, weichen Tuche gereinigt und mit Hahnfett (aus Vaseline und Rohkautschuk bereitet) gefettet werden.

Der Gang der Untersuchung ist ein verschiedener, je nachdem in konz. Schwefelsäure leicht oder schwer lösliche Nitate, Nitrite oder Gemische zur Analyse kommen, und ob der in Nitrogruppen gebundene Stickstoff mitbestimmt werden soll.

#### Arbeitsweise bei leicht löslichen Salpetersäure- und Salpetrigsäurederivaten.

Bei leicht löslichen Nitraten und Nitriten

wird die zu analysierende Substanz in den „Zersetzungskolben“ eingebracht, der Aufsatz mit dem Trichter gut angefügt und nun der Dreiweghahn F mit der Ableitung G mit einer gut saugenden Wasserstrahlpumpe, mit der anderen Ableitung H mit einem luftfreien Kohlendioxydentwicklungsapparat in Verbindung gebracht. Man evakuiert den Apparat (Hahnstellung I), hebt das Vakuum durch Einstromenlassen von trockenem Kohlendioxyd (Stellung II) auf, wiederholt dies dreimal, evakuiert schließlich möglichst vollständig, dreht dann den Hahn F in Stellung III und löst die Verbindungen mit Wasserstrahlpumpe und Gasentwicklungsapparat. Nun läßt man durch den Trichter C etwa 15 bis 20 ccm konz. Schwefelsäure — natürlich unter Vermeidung des Mitreißens von Luft — in den Kolben



mit Chromsäure und Schwefelsäure im Vakuum) auch in wahren Nitroverbindungen, wie z. B. in Tri- und Dinitrotoluol, den in der Nitrogruppe enthaltenen Stickstoff durch Messung des beim Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure entstandenen Stickoxydvolumens zu ermitteln und auf diese Weise nicht nur diese Stoffe allein, sondern auch in Verbindung mit wahren Salpetersäurederivaten zur Analyse zu bringen. Da bei der Verbrennung und Reduktion der Amid- und Imidstickstoff z. B. in Harnstoff, Diphenylamin oder Dimethylanilin nicht angezeigt wird (s. Versuch 36 u. 37, Tabelle VIII), ist es möglich, in Verbindungen, welche, wie z. B. p-Nitrodimehtylanilin und Aurantia, den Stickstoff in verschiedener Weise gebunden enthalten, nur den Nitrostickstoff allein zu bestimmen. Durch Kombination der nitrometrischen Bestimmung einmal ohne, dann mit Anwendung von Chromsäure in der Wärme, läßt sich, wie später ausgeführt wird, der Nitrat- resp. Nitritstickstoff allein und dann zusammen mit dem Nitrogruppenstickstoff bestimmen, so daß es möglich ist, ohne Extraktion den Betrag von Salpeter-

eintreten und bewirkt durch gutes Schütteln die rasche Lösung der Substanz. Nach vollzogener Lösung werden nun durch den Tropftrichter C 1 bis 2 ccm Quecksilber eingebracht und durch Schütteln die Reduktion der Salpetersäure resp. der Nitrosylschwefelsäure bewerkstelligt. Die anfänglich im starken Vakuum vor sich gehende Reaktion verläuft mit großer Schnelligkeit, die gesteigert wird dadurch, daß infolge des exothermen Charakters der Nitrometerreaktion eine wenn auch nicht beträchtliche Temperatursteigerung eintritt, die hier, da die wärmeableitende Quecksilbermasse der Langeschen Apparate fehlt, stärker fühlbar wird. Nachdem die Temperatur gesunken, und man durch intensives Schütteln die Reaktion zu Ende gebracht hat, hebt man das im „Zersetzungskolben“ noch vorhandene Vakuum durch Eintretenlassen von ausgekochter (also luftfreier) gesättigter Natriumsulfatlösung auf, wobei man Sorge zu tragen hat, daß sich nicht die Eintrittscapillare bei Glas-

<sup>1)</sup> Zu beziehen bei Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich.

hahn D durch Glaubersalzkrystalle verstopfe. Man verbindet nun den „Zersetzungskolben“ mit einem Meßgefäß (Lunge'sches Kugelnitrometer oder Hempel'sche Gasbürette), das entweder mit Quecksilber oder mit ausgekochter Glaubersalzlösung oder mit verd. luftfreier ca. 20–30%iger Kalilauge gefüllt ist. (Die Anwendung zu konz. Lauge ist zu vermeiden, da diese mit dem Stickoxyd unter Bildung von löslichem Stickoxydul reagiert.) Durch Heben des Niveaurohres des Meßgefäßes füllt man bei Stellung III des Dreiweghahnes die Verbindungscapillare und die Capillare des Hahnes F mit der Sperrflüssigkeit und entfernt dadurch die darin befindliche Luft. Der Dreiweghahn wird nun in die Stellung I gedreht, wodurch der „Zersetzungskolben“ mit dem Meßgefäß kommuniziert, und durch Einfließenlassen von luftfreier Glaubersalzlösung oder luftfreiem Wasser in den Zersetzungskolben und Senken des Niveaurohres des Meßgefäßes wird das Stickoxyd vollständig in das Meßgefäß übergetrieben. Dient Glaubersalzlösung oder Quecksilber als Sperrflüssigkeit, dann läßt man einige Kubikzentimeter ausgekochter Lauge zur Absorption der beim Evakuieren im Zersetzungskolben verbliebenen Kohlendioxydreste und des bei der Reaktion neu entstandenen Kohlendioxyds (Schwefeldioxyds) eintreten, schüttelt, schichtet auf die Glaubersalzlösung (Quecksilber) noch etwas Lauge und liest nach beendetem Wärmeaustausch das Volumen des gebildeten Stickoxyds ab. Eine Korrektur für die Löslichkeit dieses Gases in der Schwefelsäure des Zersetzungskolbens ist selbstverständlich nicht nötig, da die Säure durch das Auffüllen mit Glaubersalzlösung oder Wasser weitgehend verdünnt worden ist. Für genauere Untersuchungen wird man bei Anwendung von ca. 25%iger Kalilauge für je 10 ccm von dieser 0,04 ccm Stickoxyd zum abgelesenen Volumen addieren.

Da die Lösung der zu untersuchenden Probe in konz. Schwefelsäure durch intensives Schütteln beschleunigt werden kann, läßt sich z. B. die Untersuchung von leichter löslichen Cellulosenitrat in wesentlich geringerer Zeit durchführen, als nach den älteren Vorschriften, wo erst die Lösung dieses Produktes im Becher des Nitrometers oder im Wägeglaß abgewartet werden mußte, bevor zum Schütteln mit Quecksilber übergegangen werden konnte. Da das Lösen im geschlossenen Raume vorgenommen wird, sind Stickstoffverluste ausgeschlossen.

**Arbeitsweise bei schwer löslichen Salpetersäure- und Salpetrigsäurederivaten, sowie bei Nitroverbindungen.**

Bei der Stickstoffbestimmung in Stoffen oder Stoffgemischen, welche wie gelatinisierte Pulver in kalter konz. Schwefelsäure nur schwer löslich sind (die Lösungsgeschwindigkeit in viscoser Phosphorsäure ist noch wesentlich geringer), wird vor dem Schütteln mit Quecksilber die organische Substanz durch Erhitzen mit Chromsäure und Schwefelsäure zerstört. Die gleiche Arbeitsweise ist zu befolgen, wenn in Nitroverbindungen der Stickstoff als Stickoxyd volumetrisch bestimmt werden soll. In solchen Fällen ist folgender einfacher Arbeitsgang einzuschlagen:

Die zu untersuchende fein zerteilte Substanz wird in den „Zersetzungskolben“ eingebracht<sup>2)</sup>, wobei sie möglichst auf den Boden des Kolbens zu liegen kommen soll und das Hängenbleiben einzelner Stückchen am Kolbenhals vermieden wird. Nach mehrmaligem Evakuieren des Kolbens und Füllen mit Kohlendioxyd werden in den stark evakuierten, nunmehr luftfreien Kolben 20–25 ccm konz. Schwefelsäure eingesaugt, mit wenigen Tropfen Wasser oder besser verd. Schwefelsäure (30%) die Eintrittscapillare ausgespült und nun 4–5 ccm gesättigte Chromsäurelösung unter Vermeiden von Luftzutritt einfließen gelassen. Durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme (Schutzbrille!) und schwachem Bewegen des Kolbens wird die organische Substanz zu Kohlendioxyd und wenig Kohlenoxyd verbrannt, wobei der als Nitrogruppenstickstoff vorhandene Stickstoff in eine Oxydationsstufe umgewandelt wird, die beim nachfolgenden Schütteln mit Quecksilber zu Stickoxyd reduziert wird.

Die Manipulation ist gefahrlos und in wenigen Minuten beendet. Man kühlt nunmehr ab, verdrängt die Chromsäurelösung in der Eintrittscapillare durch wenig verd. Schwefelsäure, läßt noch 20 ccm konz. Schwefelsäure und 2–3 ccm Quecksilber in den Zersetzungskolben eintreten und bewirkt durch intensives Schütteln die Reduktion der Chromschwefelsäuren zu Chromoxydverbindungen und der Stickstoffsäuren zu Stickoxyd. Nach beendetem Schütteln bis zum Erkalten des Kolbens und grüner Färbung seines Inhalts wird das gebildete Gasgemisch wie oben beschrieben, in das Meßgefäß übergeführt, und das entstandene Kohlendioxyd mit Lauge absorbiert.

Um bei großen Kohlendioxyd- und geringeren Stickoxydgehalten mit einem kleinen Meßgefäß, z. B. einem Nitrometer von 50 ccm Inhalt, auszukommen, arbeitet man zweckmäßig in der Weise, daß in den Becher des Nitrometers Lauge eingegeben wird; durch Stellung I des Doppelbohrungshahnes F läßt man Gas, das durch Einlaufenlassen von Glaubersalzlösung in den Zersetzungskolben in das Nitrometer verdrängt wird, in dieses durch Senken des Niveaurohres bis zu fast vollständiger Füllung des Instrumentes eintreten. Man schließt nun den Hahn D des Zersetzungskolbens und läßt durch rasches Öffnen des Doppelbohrungshahnes des Nitrometers kleine Mengen Lauge aus dem Becher in das Meßrohr eintreten. Diese absorbieren die Hauptmenge des unterdes übergetriebenen Kohlendioxyds. Man stellt nun wieder die Verbindung mit dem Zersetzungskolben her, treibt neuerdings vom Gasgemisch möglichst viel ins Nitrometer über und wiederholt die oben beschriebene Manipulation so oft, bis alles Gas im Meßgefäß sich befindet. Durch Schütteln bringt man die letzten Kohlendioxydmengen zur Absorption und liest nach beendetem Temperatur- und Druckausgleich ab (Ablesung a Kubikzentimeter).

<sup>2)</sup> Bei kleinen Stickstoff- und großen Kohlenstoffgehalten der zu analysierenden Substanz empfiehlt sich die Anwendung größerer „Zersetzungskolben“ (von ca. 500–600 ccm Inhalt), damit das bei der Verbrennungs- und Reduktionsreaktion entstehende warme Gasgemisch immer ein kleineres Volumen als der Kolben einnimmt, demnach ständig in diesem Unterdruck vorhanden ist.

Da bei der Verbrennung immer auch etwas Kohlenoxyd und zuweilen bei stickstoffhaltigen Körpern auch Stickstoff gebildet wird, so muß man den Betrag des entstandenen Stickoxyds durch seine Absorption ermitteln. Zu diesem Zwecke wird das von Kohlendioxyd befreite Gasgemisch in eine mit gesättigter Ferrosulfatlösung gefüllte Drehschmidtsche Absorptionspipette gedrückt, durch intensives Schütteln das Stickoxyd absorbiert und die Restgase in das Meßgefäß zurückgeführt. (Ablesung b Kubikzentimeter.) Die Differenz (a—b) Kubikzentimeter wird mit Berücksichtigung der unten angegebenen Tabelle für die Tensionwerte von Wasserdampf über verd. Kalilauge auf 0° und 760 mm reduziert und unter Zugrundelegung der unten angegebenen Daten die Berechnung ausgeführt.

Bedingung für das Gelingen der Untersuchung ist das Dichthalten der Schliffstelle und der Hähne und Luftfreiheit der verwendeten Reagentien. Es ist zweckmäßig, sich von dem guten Zustand des Apparates einfach dadurch zu überzeugen, daß man den Zersetzungskolben, wie oben beschrieben, mehrmals evakuiert, mit Kohlendioxyd die Luft verdrängt und nach dem letzten Auspumpen des Kolbens luftfreies alkalisches Wasser durch den Tropftrichter C eintreten läßt. Die Flüssigkeit muß dann den Apparat vollständig ausfüllen.

#### Tension des Wasserdampfes über Lösungen von Kaliumhydroxyd (Bunsen).

t	10 Tle. KOH	20 Tle. KOH	30 Tle. KOH	40 Tle. KOH	50 Tle. KOH
o	100 Tle. H <sub>2</sub> O	100 Tle. H <sub>2</sub> O	100 Tle. H <sub>2</sub> O	100 Tle. H <sub>2</sub> O	100 Tle. H <sub>2</sub> O
7	7,0	6,5	5,9	5,3	4,6
8	7,5	7,0	6,3	5,6	4,8
9	8,0	7,5	6,8	6,0	5,2
10	8,6	8,0	7,3	6,5	5,6
11	9,2	8,6	7,8	7,0	6,0
12	9,8	9,2	8,3	7,4	6,4
13	10,5	9,8	8,9	7,9	6,9
14	11,2	10,4	9,5	8,4	7,3
15	11,9	11,1	10,1	9,0	7,8
16	12,7	11,9	10,8	9,6	8,3
17	13,6	12,6	11,5	10,3	8,9
18	14,5	13,5	12,3	10,9	9,5
19	15,4	14,3	13,1	11,7	10,1
20	16,4	15,3	13,9	12,4	10,8
21	17,4	16,2	14,8	13,2	11,4
22	18,5	17,3	15,8	14,0	12,2
23	19,7	18,3	16,8	14,9	12,9
24	20,9	19,5	17,8	15,9	13,8
25	22,2	20,7	18,9	16,9	14,6
26	23,6	21,9	20,1	17,9	15,5
27	25,0	23,3	21,3	19,0	16,5
28	26,4	24,6	22,5	20,1	17,5
29	28,1	26,2	24,0	21,4	18,6
30	29,8	27,7	25,4	22,7	19,7

1 cem trockenes Stickoxyd von 0° und 760 mm entspricht:

0,0006257 g Stickstoff
0,0013402 g Stickoxyd
0,0016975 g Stickstofftrioxyd
0,0020547 g Stickstoffperoxyd
0,0024120 g Stickstoffpentoxyd
0,0028143 g Salpetersäure
0,0045472 g Salpetersäure 40° Bé.
0,0053331 g Salpetersäure 36° Bé.
0,0030819 g Natriumnitrit
0,0037964 g Natriumnitrat
0,0038009 g Kaliumnitrit
0,0045155 g Kaliumnitrat
0,0033802 g Glycerintrinitrat
0,0033032 g Trinitrotoluol
0,0034097 g Pikrinsäure
0,0040655 g Dinitrotoluol.

#### Diskussion der Resultate der Beleg- analysen.

Die nach der S. 242 beschriebenen Methode erhaltenen Werte sind bezüglich der Analyse von reinem Kalisalpeter, Kalksalpeter, leichter löslichem Cellulosenitrat und Zumischpulver (Tabelle I—IV) befriedigend zu nennen. Die Untersuchung läßt sich rasch ausführen, Fremdkörper wie Sand (Versuch 3), ferner Zusätze wie Mehl und Soda (Versuch 10 und 11) beeinflussen Arbeitsweise und Resultat nicht.

Aus den Versuchen 19 bis 26 der Tabelle VI geht hervor, daß sich nicht gelatinierte und gelatinierte Cellulosenitrate nach der S. 243 beschriebenen Methode mit gutem Erfolge analysieren lassen. Besonderen Hinweis verdient der Versuch Nr. 22, der infolge Nichtberücksichtigung der CO-Bildung beim Erwärmen des gelatinierten Pulvers mit Schwefelsäure ein viel zu hohes Resultat ergab.

In den Tabellen VII und VIII sind die Versuche zur nitrometrischen Stickstoffbestimmung in Nitro- und Amidkörpern angeführt. Während die Nitrokörper, wie Tri- und Dinitrotoluol, nach erfolgter Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure nitrometrisch analysierbar sind, ist es nach den Versuchen 36 und 37 unmöglich, auf gleiche Weise den Amid- und Imidstickstoff zu ermitteln. Das oben geschilderte Verfahren ist demnach zur Nachweisung von Nitrogruppen brauchbar, da von dem in verschiedener Bindungsform vorhandenen Stickstoff nur der Nitrogruppenstickstoff angezeigt wird. Die Untersuchung von p-Nitrodimethylanilin und Aurantia zeigt, daß tatsächlich nur der NO<sub>2</sub>-Stickstoff als Stickoxyd gemessen wurde (Versuche Nr. 33—35.)

Das Verfahren wird sich auch auf die Analyse von Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen ausdehnen lassen, es wird hierüber in kurzer Zeit berichtet werden.

#### Einfluß der Säurekonzentration.

Die Arbeitsmöglichkeit, im „Zersetzungskolben“ feste Stoffe, ohne vorhergehende Lösung in Wasser oder Schwefelsäure, mit Schwefelsäure und Quecksilber zur Reaktion zu bringen, haben wir benutzt, um den Einfluß der Konzentration der Schwefelsäure auf die Nitrometerreaktion genauer zu stu-

dieren. Durch ältere Untersuchungen ist erwiesen worden, daß bei Anwendung von 96%iger Schwefelsäure die Nitrometerreaktion bei Berücksichtigung der Löslichkeit des Stickoxydes in dieser Säure (3,5 Vol.-%) richtige Werte gibt. An anderer Stelle wird ausgeführt werden, daß Monohydrat und Oleum schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Quecksilber oxydativ einwirken, dabei Schwefeldioxyd entwickeln und in den L u n g e n Apparaten, da dieses Gas ja durch Lauge nicht zur Absorption kommt, zu hohe Resultate geben würden. Die Anwendung verdünnter als 96%iger Schwefelsäure sollte wegen der geringeren Löslichkeit des Stickoxyds (die beim Arbeiten mit dem „Zersetzungskolben“, wie oben ausgeführt, außer Betracht kommt) vorteilhaft sein. Man wird, wie aus der nachfolgenden kleinen Tabelle hervorgeht, die Konzentration

von 80%iger Schwefelsäure nicht unterschreiten, weil in verdünnteren Säuren die Resultate merklich niedriger ausfallen, und die Reaktionsgeschwindigkeit mit fallender Säurekonzentration ganz außerordentlich geringer wird, wie aus den in der Tabelle V der Beleganalysen angeführten Bemerkungen hervorgeht.

Konzentration der Schwefelsäure Proz. $H_2SO_4$	$KNO_3$ Proz. gefunden
95,6	99,14
90,6	99,22
68,5	98,85
55,5	98,20
30,2	97,51
20,0	78,10
12,87	—

### Beleganalysen.

Tabelle I. Kalisalpeteranalysen im „Zersetzungskolben“.

Versuchs- Nr.	$KNO_3$ g	$H_2SO_4$	$v_b^t$ Stick- oxyd ccm	b corr. mm	t ° C	$v_{760}^0$ NO ccm	$KNO_3$ %	Bemerkung.
1.	a) 0,1452	10 ccm 95,6 proz.	36,8	709,5	21	31,89	99,21	Auffüllen mit Hg und Auffangen von NO über Hg.
2.	b) 0,4947	do.	127,20	699	21	108,63	99,21	Auffüllen mit $Na_2SO_4$ -Lösung und Auffangen von NO über Hg.
3.	c) 0,0716	do.	18,45	704,4	24	15,72	99,19	Wie b), dem Salpeter wurde ausgeglühter Sand beigemischt.
4.	d) 0,5113	do.	128,15	707	17	112,22	99,07	Auffangen von NO über $Na_2SO_4$ -Lösung.

Tabelle II. Kalksalpeteranalysen im Zersetzungskolben.

	Kalk- salpeter g					Stick- stoff %	
5.	a) 0,3647	do.	87,13	712	18	76,59	13,14
6.	b) 0,4025	do.	96,50	708	19	84,05	13,06
7.	c) 0,2813	—	66,50	711,5	17	58,62	13,04

Im Nitrometer analysiert.

Tabelle III. Cellulosenitrat im Zersetzungskolben.

	Cellulose- nitrat g						
8.	a) 0,3644	do.	88,80	699,5	18	78,68	13,17
9.	b) 0,1217	do.	29,25	695	20,5	24,87	12,78

Im Nitrometer 13,11% gefunden.

Im Nitrometer 12,82% u. 12,73% gef.

Tabelle IV. Zumischpulver (15 T.  $KNO_3$ , 4 T. Mehl, 0,6 T. Soda) im Zersetzungskolben.

	Zumisch- pulver g					$KNO_3$ %	
10.	a) 0,1332	15 ccm 96 proz.	24,67	714	15,5	21,93	74,35
11.	b) 0,1401	do.	26,05	712	17	22,98	74,14

Zuerst etwas Wasser in den Zersetzungskolben gebracht, dann mit Schwefelsäure gelöst.

Tabelle V. Einfluß der Konzentration der Schwefelsäure (s. diese Seite oben).

	$KNO_3$ g						
12.	a) 0,5113	10 ccm 95,6 proz.	128,15	707	17	112,22	99,07
13.	b) 0,1226	10 „ 90,8 „	31,05	705	19	26,93	99,22
14.	c) 0,4226	10 „ 68,5 „	108,34	703	22,5	92,47	98,85
15.	d) 0,1194	10 „ 55,5 „	30,02	703	19	25,97	98,20
16.	e) 0,4762	10 „ 30,2 „	119,68	703	20	102,79	97,51
17.	f) 0,3257	10 „ 20,0 „	64,90	701	17	56,93	78,10
18.	g) 0,2189	10 „ 12,9 „	—	704	17	—	—

Gasraum während des Schüttelns vorübergehend gelb.

Wie bei d), Reaktion tritt erst nach 10 Minuten ein.

Wie bei e).

Auch nach einstündigem Schütteln tritt die Reaktion nicht ein.

Tabelle VI. Cellulosenitrate durch Verbrennung im „Zersetzungskolben“.

a) Cellulosenitrate nicht gelatinisiert (N-Gehalt 12,75%).

Vers.-Nr.	Substanz g	b	b korrr.	t °	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> NO + CO	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> CO	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> NO	v <sub>760</sub> <sup>0</sup> NO	N %	Bemerkung.
19.	0,1278	717	706	16	31,25	1,70	29,55	25,92	12,70	} Mit CrO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) verbrannt, NO mit FeSO <sub>4</sub> absorbiert. Wie Nr. 19 u. 20, nur mit 80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
20.	0,1213	717,3	705	18	29,90	1,60	28,30	24,62	12,69	
21.	0,1282	717,3	703,5	20	31,45	1,30	30,15	26,01	12,69	

Ohne Berücksichtigung der CO-Bildung würde in Versuch Nr. 19 ein scheinbarer Stickstoffgehalt von 13,42%, in Nr. 20 13,42% und in Nr. 21 13,24% ermittelt worden sein.

b) Gelatinisierte Cellulosenitrate.

22.	0,3650	724	712	17	96,29	—	—	84,93	14,56	} Mit Schwefelsäure bis zur Lösung bei 80° erwärmt und ohne NO-Absorption durchgeführt. Resultat gegenüber dem wirklichen Gehalt von 12,4% N zu hoch.
23.	0,1039	724	712	18	25,50	2,05	23,45	20,61	12,42	
24.	0,1144	719,5	708,5	16,5	28,73	2,15	26,38	23,36	12,78	
25.	0,1201	718	703	21	29,75	1,55	28,20	24,22	12,63	} Gelatinisiertes, reines Nitro-cellulosepulver.
26.	Das gleiche Pulver, nach Dumas analysiert, ergab folgende Werte: 0,1699 g bei 702 mm Druck und 15,8° 19,90 ccm NO entsprechend 17,35 ccm NO (reduziert), demnach 12,77% Stickstoff gefunden.									

Tabelle VII. Analyse von Nitroverbindungen im „Zersetzungskolben“.

A. Trinitrotoluol (berechnet 18,5% Stickstoff).

Vers.-Nr.	Substanz g	b	b korrr.	t °	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> NO + CO	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> CO	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> NO	v <sub>760</sub> <sup>0</sup> NO	N %	Bemerkung
27.	0,0944	721	706	21,5	40,78	8,00	32,78	28,32	18,71	} Mit 40 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 ccm gesättigter Chromsäurelösung 5 Minuten erwärmt. Ohne Chromsäurezusatz wird beim Schütteln mit Hg kein NO gebildet.
28.	0,0796	720,5	710	16	27,60	1,25	26,35	23,30	18,32	

B. Dinitrotoluol (berechnet 15,38% Stickstoff).

29.	0,1095	721,5	710	17	32,30	2,25	30,05	26,43	15,11	} Wie bei Trinitrotoluol.
30.	0,1130	724,5	710	19,5	34,35	1,95	32,40	28,24	15,63	

C. Pikrinsäure (berechnet 18,35% Stickstoff).

31.	a) 0,1025	706,6	698	17	35,30	1,15	34,15	29,50	18,01	} Wie bei Trinitrotoluol.
	b) 0,1205	723	708	21	41,95	1,25	40,70	35,21	18,25	

D. Nitronaphthalin (berechnet 8,09% Stickstoff).

32.	0,1527	719,5	707	18	27,90	6,35	21,55	18,81	7,71	Wie bei Trinitrotoluol.
-----	--------	-------	-----	----	-------	------	-------	-------	------	-------------------------

E. p-Nitrodimethylanilin (berechnet: Gesamtstickstoff 16,87%; Nitrogruppenstickstoff 8,43%).

33.	0,0975	711	697	20	17,40	2,55	14,85	12,68	8,13	} Wie bei Trinitrotoluol.
34.	0,1277	711	697,5	19,5	24,43	4,95	19,48	16,65	8,16	

F. Aurantia (Ammonsalt des Hexanitrodiphenylamins; berechnet: Gesamtstickstoff 24,57%; Nitrogruppenstickstoff 18,43%).

35.	0,0807	729	716	19	33,25	6,30	26,95	23,73	18,40	} Zur vollständigen Zersetzung längere Zeit mit Chromsäure erwärmt.
-----	--------	-----	-----	----	-------	------	-------	-------	-------	---

Tabelle VIII. Untersuchung von Harnstoff und Diphenylamin.

A. Harnstoff.

36.	0,0434	717	706	16,5	5,20	5,20	—	—	—	Keine NO-Bildung.
-----	--------	-----	-----	------	------	------	---	---	---	-------------------

B. Diphenylamin.

37.	0,0940	720,5	711	14,5	9,60	9,60	—	—	—	Keine NO-Bildung.
-----	--------	-------	-----	------	------	------	---	---	---	-------------------

## Einfluß von Zusätzen bei der nitrometrischen Stickstoffbestimmung.

Wie bereits bekannt, und wie besonders von Kast (Spreng- und Zündstoffe S. 958) hervorgehoben wurde, müssen vor der gewöhnlich nur mit Quecksilber und Schwefelsäure durchgeführten Analyse rauchschwacher Pulver gewisse Zusätze, welche durch die bei der Verseifung mittels Schwefelsäure entstandenen Salpetersäure zu Nitroverbindungen nitriert werden, vor der Bestimmung entfernt werden, da sonst zu niedrige Zahlen für Stickstoff resultieren. Des ferneren können auch zu kleine Werte dadurch erhalten werden, daß, wie bei Harnstoffzusatz, die  $\text{NH}_2$ -Gruppen mit salpetriger Säure unter Bildung von Stickstoff reagieren. Die in den Beleganalysen angeführten Zahlen (Tab. IX) zeigen den Einfluß von Zusätzen von Diphenylamin und Anilin bei der Salpeteranalyse recht deutlich, da bei der Analyse von 100 Teilen angewandten 99,2%igen Salpeters nur 34,16 bis 89,58 Teile wiedergefunden wurden.

In gleicher Weise ergibt sich, wie aus den Analysen (Nr. 42 und 44) der Tabelle X hervorgeht, dieser schädigende Einfluß der Zusätze (Diphenylamin und Harnstoff) bei der wie gewöhnlich vorgenommenen Untersuchung von Cellulosenitrat. Wird indes die Reduktion mit Quecksilber nach vollzogener Verbrennung der organischen Bestandteile mit Chromsäure und Schwefelsäure durchgeführt, dann ergeben sich richtige Stickstoffwerte, da jetzt die Quellen des Stickstoffverlustes — die zu Nitroverbindungen nitrierbare organische Substanz, oder die unter Stickstoffbildung reagierenden aliphatischen Amidverbindungen — beseitigt sind (s. Versuche 43 und 45, Tabelle X).

Zusätze von Di- und Trinitrotoluol werden häufig zu rauchschwachen Pulvern und anderen Explosivstoffgemischen gemacht. Die Versuche 46 und 48 der Tabelle X ergeben, daß z. B. bei Schießbaumwolle von 12,75% N-Gehalt mit Di- und Trinitrotoluolzusatz bei der normalen Stickstoffbestimmung mit Schwefelsäure und Quecksilber ohne

Tabelle IX. Einfluß von Zusätzen bei der nitrometrischen Salpeterbestimmung.  
Zur Verwendung gelangte der in Tabelle I untersuchte Salpeter mit 99,15%  $\text{KNO}_3$ .

Vers.-Nr.	$\text{KNO}_3$ g	Zusatz in g	b	b korrr.	t °	$v_b^t \text{ NO}$	$v_{760}^0 \text{ NO}$	$\text{KNO}_3$ gefunden %	Bemerkung
38.	0,1278	0,0848 Diphenylamin	719,5	709	17	14,5	12,73	44,98	Massenhafte Schlamm- bildung, Resultat viel zu niedrig.
39.	0,0914	0,002 Diphenylamin	725,5	715	17,5	20,5	18,13	89,58	Resultat zu niedrig.
40.	0,1309	0,0025 Diphenylamin	723,8	712	19,5	28,45	24,86	85,82	do.
41.	0,1554	0,1 Anilin	724	714	17	13,30	11,76	34,16	do.

Tabelle X. Einfluß von stickstoffhaltigen Zusätzen bei der Analyse von Cellulosenitrat.

Zur Verwendung gelangte das in Tabelle VI untersuchte Cellulosenitrat mit 12,70% Stickstoff. Die Resultate sind auf das angewandte Cellulosenitrat berechnet, ausgenommen bei Versuch 47 und 49.

Vers.-Nr.	Cellulose- nitrat g	Zusatz in g	b	b korrr.	t °	$v_b^t \text{ NO} + \text{CO}$	$v_b^t \text{ CO}$	$v_b^t \text{ NO}$	$v_{760}^0 \text{ NO}$	Stick- stoff %	Bemerkung
42.	0,1030	0,0340 Diphenylamin	721	708	19	4,75	1,20	3,55	3,09	1,88	Die Analyse wurde ohne Verbrennung mit $\text{CrO}_3$ ausgeführt und ergab viel zu niedrigen Wert.
43.	0,1353	0,0311 Diphenylamin	722,8	709	20	36,45	4,70	31,75	27,58	12,75	Mit $\text{CrO}_3$ verbrannt, rich- tiges Resultat.
44.	0,1074	0,0276 Harnstoff	720	708	17,5	24,38	1,30	23,08	20,20	11,77	Ohne $\text{CrO}_3$ ; Resultat zu niedrig.
45.	0,1125	0,0123 Harnstoff	722	709	19,5	28,60	2,25	26,35	22,94	12,76	Mit $\text{CrO}_3$ ; Resultat richtig.
46.	0,1069	0,0505 Trinitrotoluol	721	708	20,5	24,85	—	24,85	21,53	12,60	Ohne $\text{CrO}_3$ ; es wird nur der Salpetersäurestick- stoff angezeigt.
47.	0,1100	0,0351 Trinitrotoluol	724	712	17,5	38,97	2,20	36,77	32,37	13,96	Berechneter Gesamtstick- stoff 14,14%. Mit $\text{CrO}_3$ ver- brannt; es wird der Ge- samtstickstoff angezeigt.
48.	0,1151	0,0541 Dinitrotoluol	720	706	20	27,15	—	27,15	23,48	12,77	Ohne $\text{CrO}_3$ ; es wird nur der Salpetersäureester- stickstoff angezeigt.
49.	0,1177	0,0484 Dinitrotoluol	712,8	701	17	44,75	3,30	41,45	35,99	13,56	Berechneter Gesamtstick- stoff 13,51%. Mit $\text{CrO}_3$ verbrannt; es wird der Gesamtstickstoff ange- zeigt.

Tabelle XI. Einfluß von stickstofffreien Zusätzen bei der Analyse von Cellulose-nitrat.

A. Untersuchung von Cordit (50 Tle. Nitroglycerin, 45 Tle. Schießwolle mit 13,2% Stickstoff, 5 Tle. Vaseline; berechneter Gesamtstickstoff 15,20%).

Vers.- Nr.	Cordit g	b	b corr.	t °	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> NO + CO	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> CO	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> NO	v <sub>760</sub> <sup>0</sup> NO	Stick- stoff %	Bemerkung
50.	0,1149	719	704	21,5	34,62	2,05	32,57	27,97	15,23	Mit CrO <sub>3</sub> verbrannt. Resultat stimmt. Ohne Berücksichtigung der CO-Bildung würden 16,19% N ermittelt worden sein.
51.	0,1264	719,8	706	20,0	40,10	4,65	35,45	30,68	15,19	Mit CrO <sub>3</sub> verbrannt. Resultat stimmt. Ohne CO zu berücksichtigen 17,17% N.
52.	0,1229	717	705	17	—	—	33,10	28,90	14,71	Ohne CrO <sub>3</sub> im Zersetzungskolben. Resultat zu niedrig wegen Vaselineanwesenheit.
53.	0,1342	717,5	706	17,5	—	—	35,90	31,34	14,62	

B.) Untersuchung von ungefärbtem Celluloid.

54.	0,1561	718	706	17,5	—	—	21,57	18,82	7,54	Ohne Chromsäure. Resultat zu niedrig.
55.	0,1308	718	705	19	24,40	4,55	19,85	17,21	8,23	Mit Chromsäure. Verbrennung sehr stürmisch.

Chromsäure nur der Salpetersäureerstickstoff gefunden wird, während der Nitrogruppenstickstoff des Di- oder Trinitrotoluols nicht angezeigt wird. Wird indes die Reduktion mit Quecksilber nach erfolgter Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure im Zersetzungskolben vorgenommen, dann ergeben sich sowohl der Salpetersäureerstickstoff als auch der Nitrogruppenstickstoff, so daß aus der Differenz der Stickstoffgehalte, erhalten einmal nach erfolgter Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure und andererseits ohne Vornahme dieser Manipulation, die Menge des zugesetzten Nitrokörpers zu ermitteln ist (Versuche 47 und 49).

Bereits Newfield und Marx (Ref. Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 131 [1907]) geben an, daß Zusätze wie Paraffin, Campher, Harze und Vaseline bei der Analyse von Explosivstoffen im Nitrometer ein zu niedriges Resultat für Stickstoff bedingen. Nach den Versuchen 52 und 53 der Tab. XI ergab ein Cordit (aus 50 Teilen Nitroglycerin, 45 Teilen Schießbaumwolle mit 13,2% N und 5 Teilen Vaseline) im „Zersetzungskolben“ beim Schütteln mit Schwefelsäure bis zur Lösung und nachfolgender Reduktion mit Quecksilber 14,71 und 14,62% Gesamtstickstoff. Das gleiche Produkt nach erfolgter Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure im Vakuum des „Zersetzungskolbens“ und Absorption des nach dem Schütteln mit Quecksilber erhaltenen Stickoxyds in Ferrosulfatlösung (natürlich nach vorangegangener Entfernung des Kohlendioxyds mit Lauge) ergab 15,23 und 15,19% N, was mit dem rechnerisch ermittelten Stickstoffgehalt von 15,20% sehr gut übereinstimmt (Versuche 50 u. 51, Tab. XI). In der gleichen Tabelle sind auch Versuche (Nr. 54 und 55) über die Stickstoffbestimmung in Celluloid, ohne und mit Verbrennung durch Chromsäure und Schwefelsäure angeführt. Auch hier gibt die nach erfolgter Zerstörung der organischen Substanz durchgeführte Stickstoffbestimmung die richtigen Werte.

Demnach erzielt die Verbrennungsmethode im „Zersetzungskolben“ auch bei Anwesenheit von stickstofffreien Zusätzen, die bei der gewöhnlichen Stickstoffbestimmung das Resultat beeinflussen, richtige Werte.

### Calciumcarbid-, Natriumamalgam- und Zinkstaubanalyse mit dem „Zersetzungskolben“.

Von E. BERL und A. W. JURRISEN.

(Eingeg. 2. 12. 1909.)

Der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Zersetzungskolben kann zur Ausführung gasanalytischer Untersuchungen in allen jenen Fällen Anwendung finden, wo feste oder flüssige Körper mit Flüssigkeiten behandelt, gasförmige Reaktionsprodukte liefern. Wir haben außer den früher angeführten nitrometrischen Analysen auch solche von Calciumcarbid, Natriumamalgam und Zinkstaub ausgeführt. Bei der Carbid- und Natriumamalgamanalyse wurde der „Zersetzungskolben“, dessen Volumen v durch Auswägen ermittelt war, bis zu einem gemessenen Vakuum c mm Quecksilber beim herrschenden Barometerstande b ausgepumpt, und der im Kolben verbliebene Luftrest  $= \frac{c \times v}{b}$  von dem nach Vollzug der Reaktion im Meßgefäß gemessenen Gasvolumen in Abzug gebracht.

Das Calciumcarbid wurde mit Wasser, das mit Acetylen bei der Versuchstemperatur gesättigt wurde, zersetzt, der „Zersetzungskolben“ mit dem gleichen Wasser aufgefüllt und dieses auch als Sperrflüssigkeit in der Meßburette verwendet.

Das zu untersuchende Natriumamalgam wurde mit angesäuertem Wasser zersetzt, das Gas aus dem Zersetzungskolben mit gesättigter Kochsalzlösung in die mit der gleichen Lösung beschickte Meßburette übergeführt und das aus der Zersetzung der am Amalgam haftenden Natriumcarbonatreste herrührende Kohlendioxyd mit etwas Kalilauge absorbiert und zur Erzeugung einer definierten Wasserdampfension etwas von dieser vorsichtig auf die konz. Kochsalzlösung aufgeschichtet. Wie zu erwarten stand, ergaben sich zwischen den durch Gasanalyse ermittelten Werten (Mittel 9,59% Na) und den durch Titration erhaltenen (Mittel 10,17% Na) eine wesentliche Differenz. Der auf gasanaly-