

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

A. Untersuchung von Cordit (50 Teile Nitroglycerin, 45 Teile Schießwolle mit 13,2% Stickstoff, 5 Teile 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.	0,11149	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	
55.	0,1308	718	705	19	24,40	4,55	19,85	17,21	8,23	Mit Chromsäure. Verbrennung sehr stürmisch.

Chromsäure nur der Salpetersäureesterstickstoff 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 Salpetersäureesterstickstoff 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  $b$  ausgepuinpt, 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 Meßbürette 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 Meßbürette übergeführt und das aus der Zersetzung der am Amalgam haftenden Natriumcarbonatreste herrührende Kohlendioxyd mit etwas Kalilauge absorbiert und zur Erzeugung einer definierten Wasserdampftension 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-

tischem Wege erhaltene Wert ist richtig, da bei ihm nur das Amalgam vorhandene Natrium ermittelt wird, während die titrimetrische Untersuchung des nach der Zersetzung mit Wasser resultierenden Gesamtalkaligehaltes auch das durch Wasser- und Kohlendioxydanziehung entstandenen Natriumhydroxyd und -carbonat mitbestimmt.

Die Zink- und Zinkstaubanalyse wurde nach mehrmaliger Füllung des Zersetzungskolbens mit Kohlendioxyd, wie in der vorhergehenden Mitteilung

beschrieben, ausgeführt. Nach de Koninck (Bll. de l'Assoc. Belge des Chim. 17, 112; Chem. Zentralbl. 1903, II, 521) beschleunigt man durch Zusatz von Platinchlorid die Zersetzung mit Salzsäure wesentlich, welche auf solche Weise in wenigen Minuten beendet ist.

Ersatz des Platinchlorids durch Kupferchlorid ergibt, wie aus Versuch 11 der Tabelle C II hervorgeht, zu niedrige, daher unbrauchbare Zahlen.

Tabelle. Calciumcarbid-, Natriumamalgam- und Zinkstaubanalysen.

A. Calciumcarbidanalyse (Volumen des Zersetzungskolbens  $v = 281,0$  ccm).

Versuch Nr.	CaC <sub>2</sub> in g	c = Vaku-um in mm Hg	Barom.-stand b mm	Barom.-stand — H <sub>2</sub> O-Tension	t °	Korrektur für den Luftrest ccm	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> von C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> u. Luftrest ccm	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> von C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — Luftrest ccm	v <sub>760</sub> <sup>0</sup> von C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ccm	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (0° und 760 mm auf 1 g CaC <sub>2</sub> )
1	0,3493	12	715	701	17	4,72	103,92	99,20	86,11	246,5
2	0,3193	11,5	715	700	18	4,52	95,95	91,43	79,00	247,4

B. Natriumamalgamanalyse (Volumen des Zersetzungskolbens  $v = 281,0$  ccm).

Versuch Nr.	Natrium- amalgam g	c = Vaku- um in mm Hg	Barom.- stand b mm	Barom.- stand — H <sub>2</sub> O- Tens.	t	Korrektur für den Luftrest ccm	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> von H <sub>2</sub> u. Luftrest ccm	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> von H <sub>2</sub> — Lufts- rest ccm	v <sub>760</sub> <sup>0</sup> von H <sub>2</sub> ccm	H <sub>2</sub> pro 1 g Natrium- amalgam ccm	Gefunden Proz. Na
3	2,4430	11	717	703	17	4,31	135,45	131,14	114,22	46,76	9,60
4	2,4743	11	717	702	17,5	4,31	138,75	134,44	116,70	47,16	9,68

Auf titrimetrischem Wege wurden folgende Resultate erhalten:

- 5 2,4366 g verbrauchen 53,93 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure entsprechend 10,18% Na  
6 2,4984 g „ 56,01 „ „ „ 10,31% Na

C. Zink- und Zinkstaubanalysen.

I. Reines Zink.

Versuch Nr.	Zink in g	Barom.- stand b mm	Barom.- stand — H <sub>2</sub> O- Tension	t	v <sub>b</sub> <sup>t</sup> von H <sub>2</sub>	v <sub>760</sub> <sup>0</sup> von H <sub>2</sub>	Prozente Zn gefunden	Bemerkungen
7	0,3635	720,5	706,5	20	143,02	123,88	99,50	1 Tropfen Platinchlorid zugefügt
8	0,2837	725	712	19,5	110,50	96,62	99,44	„

II. Technischer Zinkstaub.

9	0,3725	726	715	17	122,55	108,53	85,06	"
10	0,3371	726	715	17	110,70	98,04	84,91	"
11	0,3525	725	714	16	107,15	95,10	78,77	2 Tropfen Kupferchlorid zugefügt

Zürich, Dezember 1909.

Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums, Zürich.

Notiz über die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung in rasch abbrennenden Flüssigkeiten.

Von E. BERL.

(Eingeg. d. 2/12 1909.)

Die Verbrennung und Stickstoffbestimmung von flüssigen Substanzen, besonders wenn diese einigermaßen explosiven Charakter haben, machen

bei der gewöhnlich durchgeführten Manipulation im Schiffchen oder Kugelchen einige Schwierigkeiten. Folgendes einfache Verfahren, das eine gefahrlose Verbrennung ermöglicht, sowie die Abscheidung von schwer verbrennbarem graphitischen Kohlenstoff vermeidet, hat sich mehrfach bewährt.

Man fertigt sich aus ausgeglühtem feinmaschigen Kupferdrahtnetz durch Umlegen um einen dicken Glasstab kleine, ca. 2 cm lange Becher, welche an der einen Seite durch Zusammendrücken