

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 425—432

Aufsatzteil

25. Juli 1913

Über Ammoniak- und Stickstoff-Bestimmung.

Von Dr. KNAUBLAUCH, Köln-Ehrenfeld.

(Eingeg. 4./8. 1912.)

Die große Zahl von Ammoniak- und Stickstoffbestimmungen, die von mir ausgeführt werden, namentlich in den Rohstoffen und den verschiedensten Produkten von Gaswerken und Kokereien, veranlaßte mich schon vor langer Zeit Untersuchungsmethoden einzuschlagen, die neben größter Genauigkeit zugleich möglichst wenig Zeit und einfache Apparate erfordern. Da ich häufig recht komplizierte Apparate beobachtete, für die ganz unnötig große Mengen Substanz verwendet werden und die trotzdem nicht immer einwandfreie Resultate ergeben, so möchte ich einiges darüber aus meiner langjährigen Erfahrung mitteilen.

I. Ammoniakbestimmung.

Zur Destillation hat sich der Apparat (Fig. 1) bei vielen Kontrollbestimmungen aufs beste bewährt¹⁾.

Das ca. 50 cm lange Verbindungsrohr von dem Erlenmeyer zum Absorptionsgefäß steigt etwas an (in der Figur ist das zur Stickstoffbestimmung dienende Kölbchen Fig. 2, durch einen Erlenmeyer von ca. 125 ccm für die Ammoniakbestimmung zu ersetzen). Die Glocke ist unten wellenförmig ausgebaucht; nach dem Entweichen der Luft steigt darin je nach Ammoniakgehalt die vorgelegte Säure, der eventuell wenig neutrales Wasser bis zum Tauchen der Glocke zugesetzt wird. Daß NH_3 nicht unabsorbiert entweicht, habe ich durch viele Doppelbestimmungen und in Substanzen von bekanntem Gehalt festgestellt (s. Beispiele unten).

Sollte sich während der Destillation der Farbton ändern, so ist leicht mehr Säure zuzufügen.

Für die Destillation verwendet man zweckmäßig 25, seltener 50 ccm, wofür ein Erlenmeyer von etwa 125 ccm genügt. Will man mehr destillieren, so benutzt man Erlenmeyer von 150—200 ccm, für Stickstoffbestimmungen die Kölbchen Fig. 2. Früher kühlte ich das Absorptionsgefäß durch Einstellen in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäß, das mit einem Glashahn versehen war. Es erwies sich dies aber als überflüssig und macht den Apparat nur komplizierter. Ist das Kühlen aber erwünscht, wenn man sehr rasch oder ein größeres Volumen destillieren will, so stellt man das Absorptionsgefäß in eine Schale mit Wasser.

Viele Versuche ergaben, daß alles Ammoniak übergegangen ist, wenn $\frac{1}{2}$ des Volumens abdestilliert wird, der Sicherheit wegen destilliere ich annähernd $\frac{2}{3}$ über.

So wurden je 40 ccm einer NH_3 -haltigen Flüssigkeit destilliert, die mit einem Indicator versetzt war:

	alk. Reaktion verschwunden	destill. im gansen	abde- stilliert	ccm n. Säure =	N auf 1 g Sub- stanz
1	nach 8 Minuten	20 Minuten	$\frac{3}{4}$	6,80	11,56
2	" 5 "	20 "	$\frac{1}{2}$	6,83	11,61
3	" 7—8 "	12 "	$\frac{2}{3}$	6,82	11,59

¹⁾ Der Apparat wird von der Firma Ströhlein in Düsseldorf geliefert.

Somit ist bei 40 ccm nach 3. die Destillation in 12 Min. auszuführen, bei 25 ccm noch rascher, da man aber nach Ansetzen des Versuches nur von Zeit zu Zeit nachzusehen braucht, so kann man sich Zeit nehmen und mit mäßiger Flamme langsamer destillieren.

Beispiele:

1. Gaswasser. 100 : 500 ccm, davon je 25 ccm mit einem Stückchen NaOH destilliert gebrauchten

a) 5,17 ccm n. Säure = 1,758 } 1,756 Vol.-% NH_3 .
b) 5,16 " " = 1,754

Bei 1,0170 spez. Gew. = 1,727 Gew.-%.

2. Schwefelsaures Ammoniak. 20 g : 500 ccm, davon 25 ccm = 1,0 g mit einem Stückchen Na(OH)²⁾, ca. 1 g, destilliert gebrauchten

a) 14,45 ccm n. Säure = 24,57 } 24,58% NH_3 .
b) 14,47 " " = 24,60
c) 14,46 " " = 24,58

3. Konz. Ammoniakwasser. Früher habe ich das Wasser abgemessen und nach entsprechender Verdünnung destilliert und aus dem spez. Gewicht die Gewichts-

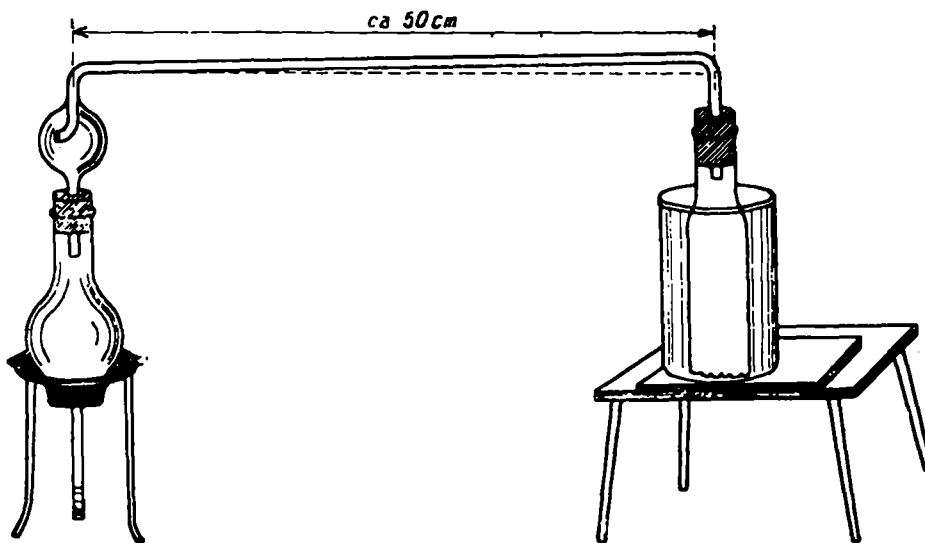


Fig. 1.

prozente berechnet. Ich fand jedoch, daß es viel sicherer ist, das Wasser abzuwägen, und ich verfähre seit langer Zeit folgendermaßen:

In ein Kölbchen mit gut eingeschliffenem Glasstopfen mit Marke bei 125 ccm (das Kölbchen ist nicht größer gewählt, um ein zu großes Gewicht zu vermeiden) werden etwa 25 ccm Wasser gegeben und auf einer feinen Wage gewogen. Dann wird ein unten ausgezogenes und mit einer Marke bei etwa 5 ccm versehenes Rohr in einen Zylinder mit dem zu untersuchenden Wasser getaucht, so daß es sich bis annähernd 5 ccm füllt (nicht saugen), und zu dem Wasser in das Kölbchen gegeben, rasch der Stopfen aufgesetzt, wieder gewogen und auf 125 ccm aufgefüllt.

Nun werden in ein Erlenmeyerkölbchen (neutral) von ca. 125 ccm etwa 8 ccm n. Säure gegeben, 25 ccm von dem

²⁾ Ich füge das Alkali in fester Form zu und erst beim Aufsetzen des Stopfens. Die chemische Fabrik Merck, Darmstadt, liefert NaOH in Tabletten in Röhrchen zu 10 Stück von je 1 g, die für diese Untersuchungen sehr bequem sind.

verdünnten Wasser zupipettiert und mit n. Säure austitriert (Methylorange).

Dann wird vor dem Aufsetzen des Stopfens ca. 1 g Alkali in fester Form zugefügt und $\frac{1}{8}$ abdestilliert.

Probe 1. 5,0070 g konz. Ammoniakwasser : 125.

25 ccm gebrauchen

a) direkt 11,40 ccm n. Säure = 19,35 Gew.-% NH_3 ;

b) destilliert 11,43 „ „ = 19,40 „

Probe 2. 5,3825 g wie in Probe 1.

25 ccm gebrauchen

a) 12,08 ccm n. Säure = 19,07 Gew.-% NH_3 ;

b) 12,10 „ „ = 19,10 „

Die direkte Titration gibt meist nur ein sehr Geringes weniger, zuweilen decken sich a und b. Wird mehr als ein sehr geringer Unterschied gefunden, so muß eine zweite

a) 4,82 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure = 0,0164
b) 4,75 „ „ = 0,0162
c) 4,84 „ „ = 0,0165

0,0164% NH_3 = 16,4 pro 100 000 (Apparat mit indirektem Dampf, so daß das rückständige Wasser auf ca. $\frac{1}{3}$ konzentriert war).

Zwei verschiedene Proben (mit direktem Dampf) enthielten die zulässige Menge 5,8 und 6,6 NH_3 pro 100 000. Aber häufig ist die Verarbeitung keineswegs chemisch geregelt (Kalkzusatz, Dampf). So beobachtete ich u. a. 122 bis 296 und 364 pro 100 000, so daß im letzteren Falle (rund 7 Teile als zulässig angenommen) über 20% Verlust eintrat, abgesehen von den indirekten Nachteilen.

6. Gasreinigungsmasse. Für die Bestimmung des Gesamtammoniaks verwende ich 5–10 g Originalmasse in einem Erlenmeyer von ca. 200 ccm mit annähernd 120 ccm Wasser und ca. 1,5 bzw. 3 g Kalk. Je nach der Funktion der nassen Reinigung ist der NH_3 -Gehalt der Masse und somit der Verbrauch an n. Säure ganz außerordentlich verschieden (bei 10 g = $\frac{\% \text{NH}_3}{0,17}$ = ccm n. Säure). Es sind hier einige von meinen vielen Untersuchungen zusammengestellt, die 0,26–5,00% NH_3 ergaben:

destilliert g	10	10	10	10	5	5
n. Säure ccm	1,53	4,12	6,00	11,71	8,91	14,70
NH_3 %	0,26	0,70	1,02	1,99	3,03	5,00
Sulfat %	1,07	2,88	4,20	8,19	12,47	20,58

Die letzte Probe stammt aus einem Betriebe, in dem die nasse Reinigung äußerst mangelhaft war; es ist hier pro 10 000 kg eine über 2000 kg Sulfat äquivalente Menge NH_3 unabsorbiert durchgegangen, die in der nassen Reinigung richtig abgeschieden, bei eigener Verarbeitung mehr als 400 M Reingewinn entspricht, während der ganze Erlös pro 10 000 kg dieser Masse nur ein Bruchteil davon beträgt, da dieselbe wegen des hohen NH_3 -Gehaltes nur 3,12% Ferrocyancyan (Blau) enthielt.

7. Brunnenwasser (NH_3 -haltig). 500 ccm mit Schwefelsäure angesäuert zu 125 ccm eingedampft; je 50 ccm (200 ccm Wasser) gebrauchten mit etwas $\text{Na}(\text{OH})$ destilliert:

a) 7,86 $\frac{1}{10}$ -n. Säure = 0,00668 } 0,00667% = 6,67 NH_3
b) 7,83 „ „ = 0,00666 } pro 100 000 Tl.

Vorstehende Beispiele dürften genügen, um die gute Übereinstimmung der Resultate zu beweisen.

II. Stickstoffbestimmung.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ist es „wenig anziehend“, daß man oft eine so sehr geringe Menge Ammoniak (bei 1 g Kohle mit 1,3% N z. B. nur 0,0158 g NH_3) aus ca. 400 ccm (bei 30 ccm H_2SO_4 noch mehr) zu isolieren hat, was dementsprechend mit einer sehr voluminösen Apparatur geschieht.

Es gelang mir nun, dies Volumen bei organischen Verbindungen auf 50 ccm zu vermindern, sogar bei Kohlen mit viel Asche auf 60–75 ccm und bei wenig Asche auf ca. 50 ccm³⁾, so daß anstatt 160 ccm und mehr nur 20–30 ccm abzudestillieren sind.

Es ist dies dadurch ermöglicht, daß ich auch bei 0,7 bis

³⁾ Beim Destillieren mit Zinkstaub ist weniger zu verdünnen als mit Schwefelalkali.

Destillation vorgenommen werden, andernfalls kann b ohne Wiederholung als richtig gelten.

4. Salmiakgeist. Bei Salmiakgeist verfährt man wie in 3, nur ist es ratsam, eine größere Probe von ca. 7 ccm in einem unten ausgezogenen und zugeschmolzenen Röhrchen, das mit einem guten Stopfen verschlossen wird, abzuwägen, die Spitze unter Wasser abzubrechen und auf 250 oder 500 ccm zu verdünnen.

7,2880 g : 250 ccm.

25 ccm gebrauchten:

a) direkt titriert = 10,62 n. Säure

b) dann destilliert = 10,61 „ = 24,77 Gew.-% NH_3 .

5. Abwasser von der Verarbeitung des Ammoniakwassers.

Je 50 ccm mit etwas Kalk destilliert, gebrauchten:

1,0 g Substanz nur 7–10 ccm, höchstens 12 ccm H_2SO_4 verwende, anstatt 20 oder 30 ccm nach Kjeldahl. Es ist leicht ersichtlich, daß so die für die Herstellung der Alkalität später nötige Natronlauge und das für eine ruhige Destillation nötige Volumen nicht etwa nur proportional der Säuremenge, sondern ganz bedeutend mehr vermindert werden.

Aus der nötigen Menge NaOH berechnet sich, daß z. B. beim Zersetzen von 0,7 g Steinkohle häufig ca. 6 ccm H_2SO_4 verbraucht werden, so daß

bei 20 ccm = 14 ccm H_2SO_4 bleiben, die 63–64 ccm NaOH benötigen (330 g pro l);

bei 10 ccm = 4 ccm H_2SO_4 bleiben, die 18–18,5 ccm NaOH benötigen (330 g pro l).

Ferner wurde festgestellt, daß nicht 1 g Hg oder HgO nötig ist, sondern daß selbst bei schwer zersetzbaren Stoffen, z. B. Kohlen und Koks 0,25 g mehr als genügt, so ist nur $\frac{1}{4}$ Schwefelalkali erforderlich, und es entsteht nur der vierte Teil Hg-Niederschlag.

Um mit so wenig Säure kochen zu können, kam ich auf Kölbchen von der Form Fig. 2. Der verjüngte Ansatz am Boden faßt annähernd 8 ccm. Ich lasse die Kölbchen in verschiedenen Größen sowohl aus bestem Glas fertigen (geliefert von der Firma Ströhlein in Düsseldorf, gesetzlich geschützt) als auch aus Quarz⁴⁾. Ich destilliere in demselben Kölbchen und verwende deshalb solche von 225–250 ccm Inhalt mit einer Halsweite von annähernd 2,4 cm für den Gummistopfen beim Destillieren. In den Kölbchen kann man sehr gut noch 7 ccm H_2SO_4 mehrere Stunden auf einem Drahtnetz kochen. Damit die Kölbchen sicher ruhen, werden ihnen Drahtnetze beigegeben, in die nach meinen Angaben dem Ansatz entsprechende Vertiefungen gestanzt sind. Sehr praktisch sind die Kölbchen aus Quarz, die für diesen Zweck nicht absolut durchsichtig zu sein brauchen; diese sind viel billiger.

Zersetzen der Substanz. Viele organischen Verbindungen werden vollständig zersetzt unter Überführung von sämtlichem N in NH_3 ohne Zusatz von Hg. Bei Rhodansalzen ist der Zusatz von Hg aber geradezu schädlich, auch ist das Hg, wenigstens zunächst, beim Ferrocyansalz fortzulassen, siehe unten Rhodan und Ferrocyancyan ad 3 und 4. S. 428.

⁴⁾ Die Kölbchen aus Quarz werden nach meinen Angaben in verschiedenen Größen ausschließlich hergestellt von der Quarzschmelze und Quarzbläserei Dr. Völker & Co., Beuel a. Rh. Auch für andere Zwecke sind diese Kölbchen mit besonderem Vorteil zu verwenden, da darin bis zur Trockne abgedampft und auch gegläht werden kann. So z. B. beim Lösen der verschiedensten Substanzen wie Metalle, Erze usw. mit relativ sehr wenig Säure und Verdünnen in demselben Gefäß, ferner zur Bestimmung der Kieselsäure, des in Säure Unlöslichen und des Abdampfückstandes überhaupt, sowie zur Destillation von wenig Flüssigkeit, z. B. zum Fraktionieren der bei der Teerdestillation im Kleinen oft in sehr geringen Mengen erhaltenen leichten Öle.

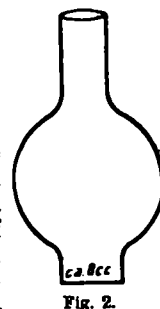


Fig. 2.

Bei anderen organischen Verbindungen kommt man, wenn Hg überhaupt nötig, mit sehr wenig Hg aus. Ich benutze bei nicht schwer zersetzbarer Substanz 0,1–0,15 g Hg (= 0,01 ccm) und nur 7 ccm H₂SO₄ (1,84). Anstatt Hg ist auch CuO (0,05 g) sehr geeignet (siehe unten Pepton), beim Destillieren ist dann Schwefelalkali oder Zinkstaub nicht nötig. Man erhitzt das Kölbchen, mit einer gestielten Kugel bedeckt, zunächst sehr gelinde, dann etwas stärker und darauf erst zum Kochen.

Manche Substanzen haben die Eigenschaft, auch bei anfangs sehr gelindem Erhitzen sich an der Wandung nach oben ziemlich stark anzusetzen. Durch Umhüllen mit einem Mantel aus Asbestpappe oder Drahtnetz ist durch stärkeres Erhitzen während weniger Minuten der Ansatz leicht zu entfernen.

Bei schwer zersetzlichen Substanzen gibt man gegen Ende, wenn die Flüssigkeit braungelb geworden ist, etwa 0,1–0,3 g KClO₃ zu, nach und nach in sehr kleinen Portionen, da die Reaktion sehr lebhaft ist. Nach dem Erkalten verteilt man die Säure durch Drehen des Kölbchens an der Wandung und gibt vorsichtig 20 ccm Wasser zu (gemessen, um das Endvolumen feststellen zu können) und dann aus einem graduerten Zylinder Natronlauge (330 g pro l) bis zur Alkalität (+ Indicator, der auch in der Wärme empfindlich ist, z. B. Resolsäure). Die weitere Verdünnung siehe unter Verdünnen und Destillation.

Verdünnen und Destillation. Die für ein ruhiges und rasches Destillieren nötige Flüssigkeitsmenge hängt von der Beschaffenheit der Probe und bei manchen Substanzen auch davon ab, ob man die Quecksilber-NH₃-Verbindung a) mit Schwefelalkali oder b) mit Zinkstaub zersetzt. So genügt die Verdünnung im allgemeinen

bei organischen Verbindungen nach a) oder b) auf 50 ccm;

bei Gasreinigungsmasse nach a) oder b) auf 60 oder 75 ccm;
bei Kohlen und Koks nach a) unter Zufügen von einem Stückchen granulierten Zink auf 100 ccm (bei geringem Aschengehalt auch weniger);
nach b) auf 60–75 ccm (auch bei viel Asche), auf 50 ccm bei wenig Asche.

a) Destillieren mit Schwefelalkali. Dem zerfließlichen Schwefelnatrium ziehe ich „Schwefelleber“ (Polysulfide) vor und verwende diese in fester Form (0,5 bis 0,6 g genügen für 0,25 g Hg), zweckmäßig gibt man auch ein Stückchen granuliertes Zink zu.

b) Destillieren mit Zinkstaub. Als nach den Angaben von Böttcher (Lunge, Bd. II, S. 381) mit Zinkstaub gearbeitet wurde, fiel das Resultat viel niedriger aus als mit Schwefelalkali (bei Sulfat 18,56:20,0%). Die Frage wurde dann sehr eingehend verfolgt und festgestellt, daß die da angegebene Menge Zinkstaub viel größer war als nötig, daß aber eine bestimmte Menge freies Alkali vorhanden sein muß, um alles NH₃ in Freiheit zu setzen (was nicht in genügendem Maße der Fall war⁶).

α) Nötige Menge freies Alkali. Die Versuche ergaben ferner, daß die erforderliche Menge freies Alkali von der Menge Hg abhängt, und zwar nicht etwa von dem Prozentgehalt Hg in der Flüssigkeit, sondern von der Menge Hg selbst. So erfordert 1 g Hg annähernd 6%, 0,75 g Hg = 4% und 0,25 g Hg 2% freies NaOH; auf die zu destillierende Flüssigkeit V bezogen, für 0,25 g Hg = $\frac{V \times 2}{33}$ = ccm NaOH mit 330 g pro Liter.

Wurden diese Bedingungen erfüllt (auch beim blinden Versuche), so stimmen die Resultate mit dem mit Schwefelalkali sehr gut überein, wie folgende Vergleiche beweisen.

		ccm Säure	blind	Säure	% N		
1a	+ Schwefelalkali (Schwefelleber)	11,98 n.	0,04 n.	11,98 n.	21,11	} 21,095	} 12 ccm n. Schwefelsäure + NH ₃ neutralisiert und + H ₂ SO ₄ und Hg erwärmt
1b	+ Zinkstaub + 2 g NaOH per 100	12,02 n.	0,10 n.	11,92 n.	21,08		
2a	+ Schwefelalkali (Schwefelleber)	5,38 ¹ / ₁₀	0,18 ¹ / ₁₀	5,20 ¹ / ₁₀	1,04	} 1,035	} 0,70 g Kohle
2b	+ Zinkstaub + 2 g NaOH per 100	5,58 ¹ / ₁₀	0,44 ¹ / ₁₀	5,14 ¹ / ₁₀	1,03		

β) Menge Zinkstaub. Früher war von mir festgestellt, daß bei der hier eingeschlagenen Arbeitsweise 0,5 g Zinkstaub sicher genügt, und gesagt, daß voraussichtlich noch weniger nötig ist⁶). Da man bei 0,5 g und wenig Flüssigkeit langsam de-

stillieren muß, weil sie leicht schäumt, was bei weniger Zinkstaub nicht der Fall ist, so wurden mit je 100 ccm (mit 2 g freiem NaOH) folgende Vergleiche ausgeführt; zersetzt waren je 0,70 g Steinkohlen mit 12 ccm H₂SO₄ und 0,25 g Hg.

		Zinkstaub	$\frac{1}{10}$ n. Säure blind			% N		
destilliert + Zinkstaub	1	0,5 g	5,58	0,40	5,18	1,036	} 1,039 %	schäumte destillierte sehr gut u. rasch destillierte sehr gut u. rasch destillierte sehr gut u. rasch
" " " " " " " "	2	0,3 g	5,70	0,40	5,30	1,060		
" " " " " " " "	3	0,2 g	5,50	0,40	5,10	1,020		
" " " " " " " "	4	0,1 g	0,72	0,40	0,32	0,064		
" " " " " " " "	blind	0,5 g	—	0,40	—	—		
destilliert + Schwefelleber (0,5—0,6 g + Stückchen Zink)		—	5,38	0,18	5,20	1,040		destillierte sehr gut

Die Wirkung von 0,1 g Zinkstaub ist somit nur sehr gering, während 0,2–0,3 g genügt. Da man damit rasch destillieren kann, so verwende man annähernd 0,25 g, die einfacher in einem spitz ausgezogenen, mit entsprechender Marke versehenem Röhrchen abgemessen werden.

Die Destillation wird in dem oben beschriebenen Apparat (Fig. 1, S. 425) vorgenommen, das Absorptionsgefäß ist von 10 : 10 ccm geteilt. Gibt man nach Abmessen der titrierten Säure Wasser zu bis zur Marke 10, so erkennt man gegen Ende der Destillation durch Heben der Glocke, ob genügend abdestilliert ist, bei 50 ccm destillierender Flüssigkeit z. B., ob $\frac{2}{5}$ = 20 ccm abdestilliert sind, also Marke 30 erreicht ist. Das Absorptionsgefäß kühlt man hier zweck-

mäßig durch Einstellen in eine Schale mit kaltem Wasser, man kann so in 10–15 Minuten abdestillieren.

Beim Destillieren mit Zinkstaub ist für 0,25 g Hg = 2 g freies NaOH pro 100 zu destillierender Flüssigkeit nötig, allgemein $\frac{V \times 2}{33}$ = ccm NaOH mit 330 g pro Liter, bei

50 ccm somit $\frac{100}{33}$ = stark 3 ccm, bei weniger Hg nimmt man zweckmäßig dieselbe Menge NaOH. Beim Destillieren mit Schwefelalkali genügt ein Stückchen Schwefelleber von annähernd 0,3 g für 0,1–0,15 g Hg.

Im folgenden sind einige Bestimmungen mitgeteilt:

⁶) S. J. f. Gasbel. 55, 865 (1912).

⁵) Näheres s. J. f. Gasbel. 55, 864 u. s. f. (1912).

1. **Pepton**, das ich zur Bereitung von Nährgelatine benutze. Annähernd je 0,4 g + 7 ccm H_2SO_4 .

+ 0,1—0,15 g Hg	ohne KClO_3	14,46% N	} 14,40	} 14,44% N.
+ 0,05 g CuO	+ 0,2 KClO_3	14,34 „		
+ Natronkalk	—	14,48 „		

Die Zersetzung mit Hg war in 40 Minuten beendet. Zu 50 ccm verdünnt, destillierten $\frac{2}{5}$ in 12 Min. über, so daß die ganze Untersuchung in etwa 1 Stunde auszuführen ist.

2. **Harnsäure** (Nierensteinchen). Annähernd 0,3 g + 7 ccm H_2SO_4 + 0,1—0,15 Hg ergab (ohne KClO_3) 30,31% N. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ verlangt 33,33% N, somit bestanden die Steinchen aus Harnsäure mit geringen Beimengungen, wie schon an der rötlichen Farbe zu erkennen war.

Die Zersetzung dauerte 45 Min. und die Destillation (von 50 ccm $\frac{2}{5}$ ab) 10 Min., so daß auch hier für die ganze Untersuchung ca. 1 Stunde genügt.

3. **Rhodanverbindungen**. Bei konz. H_2SO_4 und HgO ist die Reaktion auf Rhodansalze schon in der Kälte sehr lebhaft, und es wird viel N in anderer Form als in der von NH_3 abgespalten. Bei metall. Hg

kommt die Menge des gebildeten NH_3 dem vorhandenen N zwar näher, um aber genaue Resultate zu erhalten, muß das Hg ganz fortbleiben, indem man zweckmäßig unter Köhlen mit Wasser die Substanz zu der Säure gibt und einige Zeit einwirken läßt, bevor man erwärmt. Folgende vergleichende Versuche mit einem nicht ganz reinen Rhodankalium beweisen dies Verhalten.

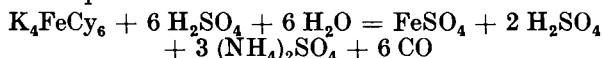
	HCNS %	% N
1. 3 Rhodanbestimmungen	59,33 =	14,08
2. 2 N-Bestimmungen + Natronkalk . .	—	14,08
3. 2 N-Bestimmungen + H_2SO_4 + HgO .	—	10,84
4. N-Bestimmung + H_2SO_4 + metall. Hg	—	13,56
5. N-Bestimmung + H_2SO_4 ohne Hg .	—	14,02

Versuch 5 mit nur H_2SO_4 stimmt somit bis auf 0,06% mit 1 und 2, während V. 3 mit HgO um 3,24% und V. 4 mit metall. Hg um 0,52% abweicht.

4. **Ferrocyan**. Es wurden folgende Versuche angestellt mit je 0,4—0,5 reinem Ferrocyanalkium a) direkt und b) nach dem Fällen als $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$:

		a) direkt % N	b) erst gefällt % N	
Ferrocyanalkium + H_2SO_4	+ HgO	18,71	19,76	} reines $\text{K}_4\text{FeCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ verlangt 19,87%. 19,78% Daß b) um ca. 0,1% weniger, rührt von dem minimalen Verlust beim Fällen her.
„ „ „	+ Hg	19,59	19,77	
„ „ „	0 Hg	19,91	19,79	
„ „ + Natronkalk	—	—	19,79	

Somit wird ad a) namentlich + HgO zu wenig gefunden, wie bei Rhodan (1,16 u. 0,28%), während ohne Hg die Reaktion quantitativ verläuft:



In b) beim Doppelcyanür ist dagegen das Hg ohne nachteiligen Einfluß.

Beim Ferrocyanalsalz darf somit Hg nicht zugesetzt werden, beim Doppelcyanür kann das geschehen, ist aber nicht nötig.

5. Gasreinigungsmasse. a. Mit Schwefelsäure.

Das Verhalten ad 3 und 4 bei Rhodan und Ferrocyan wurde so gründlich studiert, weil ich auf Aufschluß bezüglich einer durchaus sicheren Bestimmung des Ferrocyan (Blau) in ausgenutzter Reinigungsmasse hinzielte, die nach Kjeldahl und den vorgeschlagenen Abänderungen nicht zum Ziele führte. Nach den Resultaten bei Rhodan ad 3 ist das leicht ersichtlich, denn es kommen Massen mit sehr hohem Rhodangehalt vor, ich beobachtete solche mit über 7% HCNS (allein in löslicher Form).

Für das Zersetzen von Reinigungsmasse durch Kochen mit konz. H_2SO_4 folgt aus 4., daß man zwar Hg zusetzen darf, da das Ferrocyan als Doppelcyanür vorhanden, daß das aber nicht nötig ist. Aus 3. folgt aber, daß wegen des Rhodans das Hg auszuschließen ist. Für die in der Reinigungsmasse vorhandenen Ammoniaksalze (ich fand bis über 6,25% $\text{NH}_3 = 25\%$ Sulfat) ist das Hg gleichgültig, aber wegen der in der ungebrauchten Masse oft vorkommenden stickstoffhaltigen organischen Stoffe ist der

Zusatz von Hg oder CuO wünschenswert. Ich fand in holländischem Eisenerz bis zu 1,04% N. (siehe S. 429).

Um beide Bedingungen zu erfüllen, setze ich das Hg oder CuO erst zu, nachdem einige Zeit mit nur H_2SO_4 gekocht und das Rhodansalz schon zersetzt ist, wie folgende Beispiele zeigen:

1 g der fein zerriebenen Reinigungsmasse (deshalb bei 50—60°) oder an der Luft getrocknet wird zu 7 ccm (oder 10 ccm) konz. H_2SO_4 im Kölbchen (Fig. 2) von 200—250 ccm gegeben, etwa 5 Min. kalt einwirken lassen (zweckmäßig kühlen), dann 15—20 Min. gelinde erhitzt und darauf ca. 10 Min. gekocht. Nach Entfernen der Flamme wird annähernd 0,25 g (0,02 ccm) Quecksilber oder 0,05 g CuO zugefügt und bis zur Zersetzung weiter gekocht. (Abspülen eines etwaigen Ansatzes von der Wandung mit Benutzung des Mantels, siehe S. 427). Zusatz von KClO_3 ist hier nicht nötig. Die Zersetzung ist meist in 1—1 $\frac{1}{4}$ Stunden beendet.

Nach dem Erkalten werden 20 ccm Wasser (siehe S. 427) zugesetzt, mit NaOH (330 g pro l) alkalisch gemacht und auf 60 ccm (oder 75 ccm) verdünnt (z. B. 7 H_2SO_4 + 20 Wasser + 18 NaOH + 15 Wasser = 60 ccm + 0,5—0,6 Schwefelleber oder bei Zinkstaub (0,25 g) außer 20 Wasser und 18 NaOH noch $60 \times \frac{2}{33} =$ annähernd 4 ccm NaOH (siehe S. 427) + 1 l Wasser = 60 ccm⁸⁾. Von der Flüssigkeit werden $\frac{2}{5}$ in dem Apparat Fig. 1 abdestilliert. Beim Zersetzen mit CuO ist Schwefelalkali oder Zinkstaub nicht nötig.

Folgende mit derselben Probe ausgeführten Vergleiche zeigen die gute Übereinstimmung:

Probe A. Je 1,0 g a + 0,25 g Hg zersetzt + Schwefelleber abdestilliert	= 6,46 % N	} 6,41 % { zuerst nur + H_2SO_4
b + 0,25 g Hg „ + Zinkstaub + 2% freiem NaOH	= 6,37 „	
c + 0,05 g CuO „ 0 Schwefelleber u. 0 Zinkstaub	= 6,40 „	
d 0 Hg + 0 CuO „ 0 „ „ 0 „	= [6,27 „ (D 0,14)]	

⁷⁾ S. J. f. Gasbel. 55, 716 (1912) über das Verhalten b. Trocknen und S. 718 betr. Korrektur.

⁸⁾ S. J. f. Gasbel. 55, 867 (1912) meine genauen Feststellungen. Es wird in der alkalischen Flüssigkeit auf 2 Hg nur 1 NH_3 gebunden, d. i. auf 0,25 Hg nur 0,0084 N, so daß z. B. bei 1 g Substanz mit 6% N von 0,060 g N nur $\frac{1}{7}$ gebunden und $\frac{6}{7}$ frei sind. Um bei hohem N-Gehalt

NH_3 -Verlust vorzubeugen, neutralisiere ich nur annähernd und mache erst beim Aufsetzen des Stopfens durch ein Stückchen festes NaOH alkalisch, füge dann 0,5—0,6 g Schwefelleber zu oder ca. 0,25 g Zinkstaub zu der noch schwach sauren Flüssigkeit und dann etwas mehr als $\frac{V \times 2}{33}$ ccm NaOH.

Das etwas geringere Resultat in d) dürfte daher rühren, daß die in der Masse vorhandenen N-haltigen organischen Stoffe mit nur H_2SO_4 nicht vollständig zersetzt sind (s. S. 428).

Probe B.

1,0 g a + 0,20 Hg	zersetzt = 3,98	} 4,03 % N. {	zuerst nur + H_2SO_4
1,0 g b + 0,10 CuO	" = 4,07		
2,80 g c + Na-Kalk	" = 4,03		

Nach Probe A c und Probe B b vollzieht sich die Zersetzung auch mit CuO sehr gut, und man hat den Vorteil, daß Schwefelleber oder Zinkstaub nicht nötig ist. 0,05 g CuO genügt, der größte Teil davon bleibt ungelöst.

b. Mit Natronkalk.

Wie schon oben bemerkt, wurden diese eingehenden Versuche ausgeführt, um für die Stickstoffbestimmung in Gasreinigungsmasse eine zuverlässige Methode auszuarbeiten. Da die bis dahin befolgten Wege nach Kjeldahl und der von Jodlbauer abgeänderten Methode keineswegs zufriedenstellende Resultate ergaben, so fehlte es hier noch an einem zuverlässigen Maßstab, und man konnte nur zum Ziele kommen durch das Studium des Verhaltens der hier in Betracht kommenden Stickstoffverbindungen, somit vor allem des Ferrocyan und Rhodans. Da bezüglich der Zersetzung dieser beiden Verbindungen mit konz. H_2SO_4 und Hg Komplikationen vermutet wurden — wie sich das auch später als zutreffend herausstellte s. S. 428 ad. 3 u. 4 —,

0,5600 Sulfat gebrauchten

Absorptionsgefäß I	8,60 n. Säure	II	0,50 n. Säure	} Der „blinde“ Versuch ad 1—4 = 0 NH_3
	—0,16 n. NaOH		0,50 n. NaOH	
	8,44 n. Säure		0 n. Säure	

= 21,10% N. Die Destillation mit Apparat Fig. 1 ergab 21,05% N.

Aus den Versuchen 1—4 geht mit Sicherheit hervor, daß der N-Gehalt der in der Reinigungsmasse auftretenden N-haltigen Stoffe beim Glühen mit Natronkalk quantitativ in NH_3 übergeht. In dieser Methode ist somit nun ein sicherer Maßstab gegeben zum Vergleich mit anderen Methoden.

Nach S. 428 ad 3 und 4 habe ich dann dieselben Versuche über das Verhalten des Rhodans und Ferrocyan beim Kochen mit konz. H_2SO_4 mit und ohne Hg angestellt und nach dem Aufschluß hierüber auch vergleichende Bestimmungen in Reinigungsmasse unter Berücksichtigung der festgestellten Bedingungen auf diese Weise und mit Natronkalk. Nachstehend sind einige Beleganalysen aufgeführt:

Probe I	1	2,80 g + Na-Ca	—	4,03% N	} 4,03% N.
	2	1,00 g + H_2SO_4	+ 0,2 Hg	3,98 "	
	3	1,00 g + H_2SO_4	+ 0,1 CuO	4,07 "	
Probe II	1	2,80 g + Na-Ca	—	6,92 "	} 6,95% N.
	2	1,00 g + Na-Ca	—	6,97 "	
	3	1,00 g + H_2SO_4	+ 1,0 Hg	6,96 "	
	4	1,00 g + H_2SO_4	+ 0,1 CuO	6,94 "	

War nun auch die Natronkalkmethode nur aus dem oben angeführten Grunde zunächst befolgt, so zeigte sie sich bei Reinigungsmasse der H_2SO_4 -Methode durchaus gleichwertig. Bei der so leichten Zersetzbarkeit der hier vorhandenen Substanzen ist es ja nicht so wichtig, daß die Teilchen dem Natronkalk weniger leicht „zugänglich sind“ als beim Zersetzen mit H_2SO_4 in Lösung. Man kann mit Natronkalk gut 2,8 g und mehr verwenden, was namentlich bei geringem N-Gehalt zweckmäßig ist. Ferner gibt der „blinde“ Versuch 0 bis Spur, und die Endreaktion beim Titrieren ist sehr scharf. Auch ist der von mir angegebene Apparat (Fig. 3) sehr handlich. Die Vorlagen I und II werden je zurücktitriert, oder man spült den Inhalt von II zu I; die weiten Tauchungen sind angeschmolzen, unten ausgebaucht und reichen fast bis zum Boden, damit nur wenig Flüssigkeit vorzulegen ist⁹⁾. S_1 , S_2 und S_3 sind mit Schliff versehen, der letztere ist angebracht, um mehr Säure zuzugeben, falls bei unerwartet

⁹⁾ In I 8—10 und in II 5—6 ccm.

während beim Glühen mit Natronkalk mit der glatten Überführung des N in NH_3 beim Ferrocyan und Rhodan zu rechnen war (was durch nachstehende Resultate auch bestätigt ist), so schien es viel richtiger, zunächst diesen letzteren Weg einzuschlagen.

Hiermit ist auch die von anderer Seite aufgeworfene Frage beantwortet, weshalb ich diese, wie es scheint fast vergessene Methode überhaupt zur Klarstellung der hier in Rede stehenden Punkte mit eingebracht habe.

Die Bestimmungen mit Natronkalk ergaben:

1. Ferrocyan. Zwei Bestimmungen mit je 0,4 bis 0,5 g reinem Ferrocyanalkalium, erst als Fe_2Cy_{18} gefällt, ergaben im Mittel 19,79% N. Die Formel $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ verlangt 19,87%.

2. Rhodan. Zwei Bestimmungen mit je 0,7—0,9 g nicht ganz reinem Rhodanalkalium ergaben im Mittel 14,08% N. Drei Rhodanbestimmungen im Durchschnitt 53,33% HCNS entsprechend 14,08% N.

3. Eisenerz (Holland). Zwei Bestimmungen ergaben im Mittel 1,04% N.

4. NH_3 -Salz. Daß die in der Reinigungsmasse vorhandenen NH_3 -Salze und das an Ferrocyan gebundene NH_3 durch Glühen mit Natronkalk genau zu bestimmen ist, war unnötig durch den Versuch zu bestätigen. Er ist aber ausgeführt, um zu beweisen, wie genau die Bestimmungen mit dem von mir angegebenen Absorptionsapparat Fig. 3 ausfallen, und daß im Kölbchen I alles NH_3 absorbiert wird.

hohem Stickstoffgehalt sich die Farbe in I zu ändern beginnt, anderenfalls wird alles NH_3 in I absorbiert.

Ich will dieser Methode nun keineswegs etwa für Reinigungsmasse besonders das Wort reden, aber wer nicht häufig nach der Natronkalkmethode gearbeitet hat, wird die Sicherheit und Einfachheit derselben leicht unterschätzen. Nachdem die Bedingungen für Erzielung sicherer Resultate beim Zersetzen mit H_2SO_4 im vorhergehenden sicher festgestellt sind, ist kein Grund vorhanden, letzteren Weg nicht einzuschlagen, was jetzt auch von mir meist geschieht.

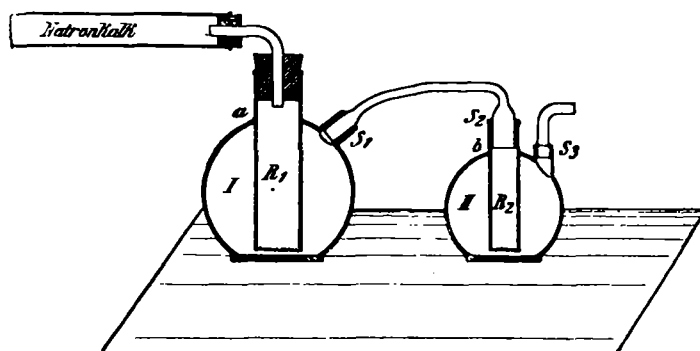


Fig. 3.

6. Kohlen und Koks.

Hierfür eignet sich die vereinfachte Stickstoffbestimmung auch sehr gut. Kohle und Koks zersetzen sich natürlich schwieriger als die unter 1—5 oben angeführten Stoffe, aber 0,7 bis 1,0 g, fein zerrieben, werden durch 10—12 ccm H_2SO_4 und 0,25 g Hg oder 0,05 CuO sicher zersetzt, mit CuO ist mehr Zeit nötig. Gegen Ende der Zersetzung gibt man zweckmäßig 0,2—0,3 g $KClO_3$ in kleinen Portionen zu (durch Kaliumpermanganat wird der Niederschlag in der zu destillierenden Flüssigkeit unnötig vermehrt).

Da mir die glatte Zersetzung bei Kohlen nicht gleich so gut gelang als nach einiger Übung, und ich von einem Kollegen hörte, daß ihm die Zersetzung bei Koks und Braun-

kohlen gut gelungen sei, bei Kohlen aber starke, nicht zu lösende Krusten an der Wandung aufgetreten seien, so sei nachstehend genau beschrieben, wie ich beim Erhitzen verfare, damit keine Spur störender Ansatz an der Wandung verbleibt. Bedingung ist, daß man zunächst längere Zeit nur sehr gelinde erhitzt, damit die Substanz nicht zu hoch steigt und sich nicht zu fest ansetzt, und daß man später einige Minuten mit Mantel stärker erhitzt und so den dann leicht abzuspülenden Ansatz entfernt.

Je 0,7–1,0 g Kohlen wurden mit 12 ccm H_2SO_4 im Kölbchen (Fig. 2) von 225–250 ccm A mit 0,25 g Hg und 0,05 g CuO und B mit 0,25 g Hg ohne CuO folgendermaßen erhitzt.

Zunächst sehr gelinde 15 Minuten und darauf noch 10 Minuten stärker. Der Ansatz war dann mäßig hoch, und die Wandung wurde bei umgesetzten Mantel bei stärkerem Erhitzen schon in 2–3 Minuten durch die kondensierten Dämpfe vollkommen „blank“ gespült. Dann wurde wieder schärfer erhitzt. In A war die Flüssigkeit nach $2\frac{1}{2}$ Stunden nur noch grünlich gefärbt von Cu, aber es wurde trotzdem nach Zusatz von ca. 0,2 g $KClO_3$ noch eine Viertelstunde

gekocht. In B war die Flüssigkeit nach $2\frac{1}{2}$ Stunden noch bräunlichgelb und nach $2\frac{3}{4}$ Stunden gelb und wurde dann, mit 0,2 g $KClO_3$ noch eine Viertelstunde gekocht, farblos.

Somit war A. voraussichtlich schon nach $2\frac{1}{2}$ Stunden ohne $KClO_3$ vollständig zersetzt, zweckmäßig kocht man aber stets noch einige Zeit mit $KClO_3$. A. ist somit vorzuziehen; viele Kohlen werden noch rascher zersetzt. Verfäht man genau nach dieser Vorschrift, so wird die sich zunächst an die Wandung hinaufziehende Substanz durch die Säuredämpfe leicht und sicher abgespült.

Mit der zersetzten Substanz wird wie oben unter 5. S. 428 verfahren. Beim Destillieren mit 0,5–0,6 g Schwefelleber und einem Stückchen Zink verdünne man hierauf 100 (bei geringem Aschengehalt auch weniger) während sich mit 0,25 g Zinkstaub + 2 g Na OH pro 100 noch sehr gut destillieren läßt beim Verdünnen auf 60 oder 75 ccm auch bei viel Asche, und bei wenig Asche auf 50 ccm. Hier wird gleich mit Natronlauge alkalisch gemacht, da so wenig NH_3 vorhanden ist. Zwei Bestimmungen beim Zersetzen von je 0,7 g Steinkohlen mit 10 ccm H_2SO_4 + 0,25 g Hg ergaben

		$\frac{1}{10}$ n. Säure blind				
Probe A.	a: 100 ccm + Schwefelleber destilliert	6,00	0,20	5,80	1,160	} 1,172% N
	b: 75 ccm + Zinkstaub	6,30	0,38	5,92	1,184	
Probe B.	a + Schwefelalkali	5,38	0,18	5,20	1,040	} 1,046% N
	b + Zinkstaub	5,70	0,44	5,26	1,052	

„blind“ ist in b höher. Versuche ergaben, daß die Reagenzien leicht NH_3 -, aber nicht ganz HNO_3 -frei zu erhalten sind. Beim Destillieren einer gleichen Menge NH_3 -freiem Wasser rührt der $\frac{1}{10}$ Säure-Verbrauch = „blind“ vom Glase¹⁰⁾.

Zum Neutralisieren wurden hier 16–17 ccm NaOH mit 330 g pro Liter gebraucht und in b) für 2% freier NaOH 4,5–5 ccm $\left(\frac{75 \times 2}{33}\right)$.

Probe C. Braunkohle mit 14,68% Asche mit H_2SO_4 und

a + Hg zersetzt = 0,776 } 0,776% N.
b + CuO „ = 0,776 }

4 Proben D.

Daß die Zersetzung auch bei Kohlen in der oben beschriebenen Weise quantitativ verläuft, ist zum Überfluß noch durch folgende Vergleiche bewiesen. Es ist dazu ab-

sichtlich auch eine Kohle Nr. 4 mit viel Asche und eine gute Gaskohle Nr. 3 mit hoher Teerausbeute gewählt.

a) nach Kjeldahl mit 20 ccm H_2SO_4 + 1 g Hg zersetzt; mit Schwefelalkali am Kühler destilliert;

b) im Kölbchen Fig 2 von 225–250 ccm mit 10 oder 12 ccm H_2SO_4 + 0,25 g Hg zersetzt; in demselben Kölbchen mit Schwefelalkali und einem Stückchen Zink mit dem Apparat Fig. 1 destilliert.

Mit Zinkstaub genügt es auf 60 oder 75 ccm zu verdünnen und bei wenig Asche sogar auf 50 ccm (Nr. 5). Bei nicht zu hohem Aschengehalt (Nr. 2 und 3) lassen sich auch mit Schwefelalkali und einem Stückchen Zink weniger als 100 ccm noch gut destillieren.

	Steinkohlen	Asche %		Substanz g	Vol. cc	abdestill. cc	$\frac{1}{10}$ n. Säure minus blind cc	N %	a weniger
1	Westfalen	—	a Kjeldahl	0,70	500	200	6,40	1,280	0,004
			b Kölbchen Fig. 2	0,70	100	40	6,42	1,284	
2	Westfalen	7,95	a	0,70	500	200	6,05	1,210	0,034
			b	0,70	100	40	6,22	1,244	
3	Saar	5,20	a	1,0	500	200	6,60	0,924	0,014
			b	1,0	100	40	6,70	0,938	
4	Nordfrankreich	18,83	a	0,70	500	200	4,90	0,980	0,038
			b	0,70	100	40	5,09	1,018	
5	Braunkohle	2,25	b	1,00	50	20	2,40	0,336	— ¹¹⁾

Nach diesen so sehr gut übereinstimmenden Resultaten ist somit auch in b) sicher aller N in NH_3 übergeführt. In b) ist durchweg ein sehr Geringes mehr gefunden; diese Resultate sind aber ohne Zweifel genauer, weil die Endreaktion in der geringen Menge Destillat schärfer ist. Die Bestimmungen beim Abdestillieren mit Schwefelalkali oder mit Zinkstaub bei der nötigen Alkalität stimmen nach S. 427 sehr gut überein; die Verwendung von Zinkstaub hat den Vorteil, daß die zu destillierende Flüssigkeit auch bei Kohlen nur 50–60 ccm beträgt und bei vielen anderen Substanzen noch weniger, so daß kaum 25 ccm Destillat mit dem handlichen Apparat Fig. 1 erhalten werden, während es sich nach Kjeldahl um sehr viel Flüssigkeit mit einer oft nur minimalen Menge NH_3 handelt.

Kurze Zusammenfassung der Resultate.

1. Für die Zersetzung von organischen Substanzen genügt eine viel geringere Menge konz. Schwefelsäure und Quecksilber, als bei der Stickstoffbestimmung üblich ist. Bei vielen Verbindungen ist der Quecksilberzusatz nicht nötig, bei manchen wegen der zu lebhaften Reaktion sogar nachteilig, da der Stickstoff dann nicht quantitativ in NH_3 übergeführt wird. Zu letzteren Verbindungen gehören a) namentlich die Rhodansalze und b) die Ferrocyanalze, während c) bei Zersetzung der Doppelcyanüre (z. B. Fe_2Cy_{18}) Quecksilber zulässig, aber nicht nötig ist, s. 3 u. 4 S. 428.

2. Aus 1a folgt, daß bei der Stickstoffbestimmung in Rhodansalze enthaltenden Substanzen, z. B. in Gas-

¹⁰⁾ Nähere Versuche hierüber s. J. f. Gasbel. 55, 866 (1912).

¹¹⁾ Hier wurde mit ca. 0,25 Zinkstaub destilliert nach dem Ver-

dünnen auf nur 50 ccm, was bei dem geringen Asche-Gehalt vollkommen genügte.

reinigungsmasse Quecksilber wenigstens zunächst nicht zugesetzt werden darf; auch läßt man die Schwefelsäure zweckmäßig zunächst unter Kühlen einwirken und verfährt weiter nach S. 428. Bei richtiger Befolgung der Angaben werden sehr genaue Resultate erhalten. Gasreinigungsmasse muß für die Untersuchung bei 50–60° getrocknet werden, damit sie für einen richtigen Durchschnitt fein zerrieben werden kann¹²⁾.

3. Der Stickstoff der Verbindungen ad 1a, b und c wird leicht durch Glühen mit Natronkalk quantitativ in NH_3 übergeführt, so daß man z. B. bei Reinigungsmasse auch diesen Weg sehr vorteilhaft wählen und 2–3 g und mehr verwenden kann. Sehr gut eignet sich dafür der Apparat Fig. 3.

4. Beim Zersetzen in dem Kölbchen Fig. 2 mit nur 7 bis 12 ccm Säure und wenig Hg oder CuO beträgt die in demselben Kölbchen zu destillierende Flüssigkeit meist nur 50 bis 60 ccm gegen das Acht- bis Zehnfache bei den üblichen Verfahren. Es genügt, ein Drittel abzudestillieren (der Sicherheit wegen besser ca. zwei Fünftel). Der Apparat Fig. 1 ist sehr bequem dafür und gibt sehr genaue Resultate, Belege s. S. 426.

5. Bei der Zersetzung der Hg- NH_3 -Verbindung mit Zinkstaub muß eine bestimmte Menge freies Alkali vorhanden sein. Die Alkalität hängt von der Menge Quecksilber in der Flüssigkeit (nicht vom Prozentgehalt an Hg) ab; so sind annähernd nötig für 1 g Hg = 6%; für 0,75 g Hg = 4% und für 0,25 g Hg = 2% freies NaOH, allgemein

$$\frac{V \times n}{\% \text{ NaOH}} = \text{Kubikzentimeter NaOH in V. (wenn n = nötige Gramm freies NaOH in 100 ccm für die betreffende Menge Hg)}$$

z. B. bei 0,25 g Hg und 60 ccm zu destillierender Flüssigkeit = $\frac{60 \times 2}{33} = 3,64$ (ca. 4 ccm) NaOH-Lauge (330 g

pro Liter). Für das hier in Betracht kommende Volumen genügt annähernd 0,25 g Zinkstaub; 0,2 g war hinreichend, während 0,1 g nur eine sehr geringe Wirkung hatte und bei 0,5 g die Flüssigkeit schäumt. Zum Zersetzen mit H_2S ist die in geschlossenen Gefäßen gut haltbare Schwefelleber (Polysulfide) in fester Form sehr geeignet; für 0,25 g Hg genügt ein Stückchen von 0,6–0,7 g.

6. In der alkalischen Flüssigkeit ist keineswegs stets alles NH_3 gebunden, es hängt das nicht etwa nur von der Menge Quecksilber ab, sondern namentlich auch von der Menge des freien Alkalis. Bei 15–20% freiem NaOH wird auf 7 Mol. Hg nur 1 Mol. NH_3 gebunden, ist aber die Flüssigkeit nur alkalisch, so auf 2 Mol. Hg = 1 Mol. NH_3 ; im letzteren Falle bei 0,25 g Hg nur $\frac{0,25 \times 14}{199,6 \times 2} = 0,0088$ g N, das ist auf 1 g Substanz 0,88% N (s. S. 427).

7. Aus 6. folgt, daß man bei hohem Stickstoffgehalt zweckmäßig zunächst nur annähernd mit Alkalilösung neutralisiert und erst beim Aufsetzen des Stopfens für die Destillation NaOH in fester Form und dann ein Stückchen Schwefelalkali zusetzt (s. Fußnote⁸⁾ S. 428). Beim Destillieren mit Zinkstaub wird dieser zugesetzt, bevor vollständig alkalisch gemacht ist.

8. Bei genauer Erfüllung der Bedingungen ad 5. decken sich die Stickstoffbestimmungen beim Destillieren mit Zinkstaub und mit Schwefelalkali sehr gut. Beim Arbeiten mit Zinkstaub braucht noch weniger verdünnt zu werden, was namentlich bei Kohlen mit viel Asche beachtenswert ist.

9. Der blinde Versuch fällt mit Zinkstaub höher aus. Die Versuche zeigten, daß die hier vorhandene Alkalität schon genügt, um Stickstoffoxyde in NH_3 überzuführen, s. S. 430, Probe A u. B, und daß die Reagenzien wohl leicht NH_3 -frei, aber nicht ganz frei von Salpetersäure zu erhalten sind.

Bei geringem Stickstoffgehalt und beim Titrieren mit schwacher Säure ist stets neutrales destilliertes Wasser zu verwenden, ebenso beim blinden Versuch. Auch das aus NH_3 -freiem Wasser bereitete destillierte Wasser ist stets alkalisch. [A. 124.]

¹²⁾ s. J. f. Gasbel. 55, 716 (1912) über das Verhalten b. Trocknen und S. 718 betr. Korrektur.

Kombinierter Destillationsapparat.

Von Privatdozent Dr. LENHARD, Freiburg.

(Eingeg. 8./7. 1918.)

Erhitzen unter Rückfluß und Abdestillieren des Lösungsmittels sind zu den häufigeren Operationen des wissenschaftlichen Laboratoriums zu rechnen. Bislang war die Anordnung der Apparatur hierzu sehr wenig praktisch. Sollte nach Beendigung des Erhitzens unter Rückfluß zum Abdestillieren übergegangen werden, so mußte zunächst der Versuch für einige Zeit unterbrochen, der aufrechte Kühler aus dem Kork im Kolbenhals entfernt, ein neuer Stopfen für den Kolben zurechtgerichtet und für ein einzusetzendes Knierohr zurechtgebohrt, und dieses Knierohr seinerseits in den erweiterten Teil des Kühlerrohres mit neuem Kork und neuer Bohrung eingepaßt werden. Erst nach diesen Vorbereitungen konnte zum Abdestillieren übergegangen werden.

Die nachfolgenden Abbildungen stellen eine praktische Vereinfachung des erwähnten Verfahrens dar.

Abbildung I zeigt einen Bromierungskolben fertig zum Erhitzen unter Rückfluß. Der Tropftrichter 1 ist in dem eingeschliffenen Stopfen festgeschmolzen und mündet in den Innenraum des Kolbens. Dort endigt auch der ebenfalls mit dem Glasstopfen verschmolzene kurze Rohrstutzen, der bei 4 konisch erweitert und mit Innenschliff versehen ist. In diesen Schliff passen die konisch verjüngten Schliffteile 4 und 5 des Kühlerrohres vom Kühler 3. Ein aus dünnem Glas gefertigter Abtropfteller 6 ist mit Hilfe eines Gummistopfens am Kühlerrohr festgehalten und hält das vom Kühlermantel abfließende Kondenswasser auf. 7 und 8 sind Zu- und Ableitungsröhren für das Kühlwasser.

Abbildung II stellt die zum Abdestillieren umgewandelte Apparatur dar. Die Umänderung hierzu ist überaus rasch vorgenommen. An neuen Apparateteilen kommt lediglich das Knierohr 9 hinzu, das bei 4 konisch verjüngt ist und Außenschliff, und bei 10 konisch erweitert ist und Innenschliff besitzt. Ist das Erhitzen unter Rückfluß beendet, so löst man den Kühler aus der Umklammerung, hebt ihn aus dem Schliff 4 (Abb. I), setzt in 4 das Knierohr 9 ein (Abb. II) und paßt den Kühler mit dem Schliffteil 5 in den Schliff 10 des Knierohres ein. An der Strömungsrichtung des Kühl-

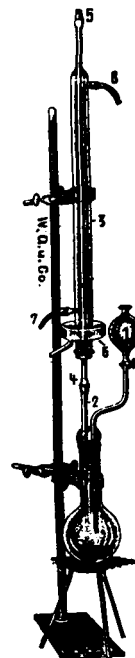


Fig. I.

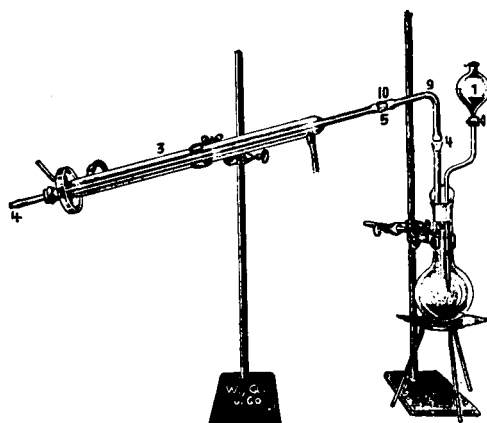


Fig. II.

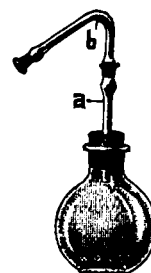


Fig. III.

wassers wird eine Änderung nicht vorgenommen, und auch der Abtropfteller behält seine Funktion in richtiger Weise.

Abbildung III veranschaulicht die Verwendung der neuen Einrichtung von Kühler, Knierohr und Rohrstutzen bei Gefäßen ohne eingeschliffenen Verschlussstopfen. Die Vorteile sind die gleichen.

Die Apparatur wird unter der Bezeichnung: „Kombinierter Destillierapparat nach Dr. Lenhard“ von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Apparatebauanstalt Berlin, NW. Heidestraße, hergestellt und vertrieben. [A, 139.]