

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 169–172

Aufsatzteil

3. Juli 1917

Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrigsaurer Salze.

Von Dr. TH. ARND, Bremen.

(Eingeg. 25.5. 1917.)

Die große Anzahl der bestehenden Methoden zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes von Nitraten und Nitriten deutet auf die Wichtigkeit hin, die gerade dieser analytischen Aufgabe in der Praxis zu kommt. Das früher übliche, zeitraubende und zu ungenauen Werten führende Verf., die Salpetersäure durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Glühen ihrer getrockneten Salze mit Kaliumchromat oder Quarzpulver quantitativ festzustellen, wurde bald durch andere Methoden verdrängt, die — von einigen anderen, die nicht allgemeine Verbreitung fanden, abgesehen — wie die nitrometrische Methode von Lunge oder das Verfahren nach Schloessing-Grandea-Wagner auf der Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd beruhten oder auf die noch weitergehende Reduktion zu Ammoniak gegründet waren. Diese letztergenannte Reaktion kann, wie bekannt, in alkalischer wie in saurer Lösung durchgeführt werden; die eine wie die andere Möglichkeit ist in vielfach abgeänderter Weise von den verschiedensten Seiten mit Erfolg zum Ausbau einer Bestimmungsweise des Salpeterstickstoffs benutzt worden. König reduziert mit konzentrierter Kalilauge und Zink- und Eisenstaub unter Zusatz von Alkohol, Böttcher in ähnlicher Weise mit Zink-Eisenpulver und Natriumhydroxyd; Stutzer empfiehlt an Stelle des Zinks und des Eisens das Aluminium in Draht- oder Blechform; Devarda schließlich benutzt eine Kupfer-Aluminium-Zinklegierung und Natronlauge.

Bei allen diesen alkalischen Reduktionsverfahren liegt die Gefahr vor, daß der sich bei Siedetemperatur stürmisch entwickelnde Wasserstoff geringe Mengen der konzentrierten Lauge in Form kleiner Bläschen mit fortreibt, die auch durch Destillationsaufsätze nicht mit voller Sicherheit zurückgehalten werden können. Dieser Möglichkeit muß durch die Vorsichtsmaßregel entgegengetreten werden, daß erst nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung mit dem Überreiben des Ammoniaks in die Destilliervorlage begonnen wird. Die verschiedenen Autoren schreiben deshalb eine zwischen einer und zwölf Stunden schwankende Reduktionszeit vor, während der die Lösung bei Zimmertemperatur oder unter nur schwachem Erwärmen zu halten ist; erst dann soll das gebildete Ammoniak überdestilliert werden. Daraus ergibt sich als weiterer Übelstand der alkalischen Reduktionsmethoden die verhältnismäßig lange Zeitdauer der Bestimmung und die Notwendigkeit der Überwachung während dieser Zeit.

Diese letztergenannten Nachteile besitzen bekannterweise in noch erhöhtem Maße die Verfahren von Jodbauer und Förster, die auf der Reduktion der zunächst gebildeten Nitrokörper, des Nitrophenols bzw. der Nitrosacilsäure, durch naszierenden Wasserstoff oder unterschwefligsaures Natrium in saurer Lösung beruhen. Ihnen gegenüber hat die allbekannte Methode von Ulrich, die Reduktion der Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung mit Ferrum hydrogenio reductum weiteste Verbreitung gefunden und konnte neben der oben erwähnten Bestimmungsweise nach Devarda bisher als das sicherste und wegen der Schnelligkeit seiner Ausführung empfehlenswerteste Verfahren zur Bestimmung des Nitratstickstoffs gelten.

Nichtsdestoweniger kann bei der großen Bedeutung einer genauen Gehaltsbestimmung des Chilesalpeters und verwandter Verbindungen für Industrie und Landwirtschaft jede neue Arbeitsweise auf Beachtung rechnen, die bei mindestens gleich großer Genauigkeit wie die besten der genannten Verfahren sie besitzt, eine Vereinfachung und Beschleunigung der analytischen Arbeit bedeutet. Die Möglichkeit hierzu bietet die Anwendung einer Legierung von Kupfer und Magnesium zur Reduktion der Salpeter- und salpetrigen Säure. Eine durch Verschmelzen gleicher Gewichtsteile der genannten Metalle gewonnene Legierung, die ebenso, wie die weiter unten zu erwähnende, beim Ausbau der Methode endgültig in Anwendung

genommene von der Aluminium-Magnesiumfabrik, A.-G., in Hemelingen bei Bremen in liebenswürdiger Weise für Versuchszwecke zur Verfügung gestellt wurde, zeigte zwar gute Verwendbarkeit für Reduktionszwecke, hatte aber den Nachteil, daß sie nur schwierig im Laboratorium zerkleinert werden konnte. Erhöhung des Kupfergehaltes auf 60% hatte Verschwinden dieses Übelstandes zur Folge; eine Kupfer-Magnesiumlegierung dieser Zusammensetzung stellt eine schwach rötlich angelaufene, leicht in kleinere Stücke zu zerstielende, beinahe bröcklige Masse dar, die in Porzellanreisbschalen ohne Schwierigkeit zu feinem, silbergrauem Pulver zerrieben werden kann.

Der starken elektrolytischen Lösungstension des Magnesiums gegenüber Wasser entsprechend konnte von einer solchen Legierung

Tabelle 1.

Art und Menge des zugegebenen Elektrolyten	Anzahl der zurücktitrierten ccm NaOH ¹⁾	überdestilliertes Ammoniak, gemessen in ccm NaOH	Gefundener Ammoniak-stickstoff ²⁾ , mg	Durch Reduktion des Salpeterstickstoffs entstandenes Ammoniak, mg	Von dem Salpeter-stickstoff (4,7 mg) wurden wiedergefundene %
					%
—	48,4	0,8	2,37	2,27	5,51
	48,35	0,85	2,52	2,42	5,87
3 g Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	47,9	1,3	3,85	3,75	9,10
	47,8	1,4	4,14	4,04	9,81
K ₂ SO ₄	47,9	1,3	3,85	3,75	9,10
	47,75	1,45	4,29	4,19	10,17
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	44,4	4,8	14,20	14,10	34,22
	44,6	4,6	13,61	13,51	32,79
NaCl	35,7	13,5	39,95	39,85	96,72
	35,7	13,5	39,95	39,85	96,72
KCl	35,75	13,45	39,80	39,70	96,36
	35,8	13,4	39,65	39,55	95,99
CaCl ₂ · 6 H ₂ O	35,25	13,95	41,28	41,18	99,95
	35,3	13,9	41,13	41,03	99,59
BaCl ₂ · 2 H ₂ O	35,3	13,9	41,13	41,03	99,59
	35,25	13,95	41,28	41,18	99,95
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	35,3	13,9	41,13	41,03	99,59
	35,25	13,95	41,28	41,18	99,95
CaCl ₂ · 6 H ₂ O	35,35	13,85	40,98	40,88	99,22
	35,4	13,8	40,83	40,73	98,86
BaCl ₂ · 2 H ₂ O	37,4	11,8	34,92	34,82	84,76
	37,0	12,2	36,10	36,00	87,38
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	35,25	13,95	41,28	41,18	99,95
	35,25	13,95	41,28	41,18	99,95
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	35,25	13,95	41,28	41,18	99,95
	35,25	13,95	41,28	41,18	99,95

allein beim Zusammenbringen mit Wasser ohne Zusatz von Säuren oder Alkalien Wasserstoffentwicklung erwartet werden; Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch Zugabe von stark dissozierten Salzen ließ verstärkte Wasserstoffbindung vermuten. Einige vorläufige Untersuchungen bestätigten diese Annahme: Reagensglasversuche erwiesen, daß die genannte Reduktionslegierung mit reinem Wasser bei Zimmertemperatur allerdings nur sehr schwach Wasserstoff entwickelt; auch die unter sonst gleichen Bedingungen bei Siedehitze eintretende Entwicklung ist nur recht mäßig. Zusatz von Sulfaten und Nitraten der Alkalimetalle oder von salpeter-saurem Calcium und Barium verstärkt sie nur unwesentlich; auch

1) 1 ccm NaOH = 2,959 mg N; 50 ccm H₂SO₄ = 49,2 ccm NaOH.

2) Von den gefundenen Werten ist der blinde Wert der Kupfer-Magnesiumlegierung abzuziehen; dieser beträgt für 3 g der Legierung 0,1 mg N, für 5 g 0,15 mg N.

nach Zugabe von Magnesiumsulfat tritt eine zwar deutliche, aber immerhin nicht sehr erhebliche Wasserstoffentbindung ein; Zufügen von Alkalichloriden dagegen sowie von salzauren Salzen der Erdalkalimetalle und vor allem von Magnesiumchlorid hat zur Folge, daß die Wasserstoffentwicklung bei Siedehitze stürmisch verläuft.

Tabelle 2.

Substanz und angewandte Menge	Methode	Angewandte Menge der Kupfer-Magnesiumlegierung g	Anzahl der zurücktitrierten ccm NaOH ^{a)}	Dem überdestillierten Ammoniak entsprechende ccm NaOH	Gefundener Ammoniakkstickstoff ^{b)} mg	Durch Reduktion des Salp-Stickstoffs entstandener Am-Stickst. mg	Gehalt der Substanz an Salp-Stickstoff %
					mg	mg	%
0,25 g NaNO ₃ (41,20 mg N = 16,48%)	nach Ulsch	35,9	13,95	41,28	41,13	16,45	
		35,9	13,95	41,28	41,13	16,45	
		35,95	13,90	41,13	40,98	16,39	
		35,9	13,95	41,28	41,13	16,45	
		35,9	13,95	41,28	41,13	16,45	
0,25 g NaNO ₃ mit Kupfer-Magnesium	3	35,9	13,95	41,28	41,18	16,47	
		35,9	13,95	41,28	41,18	16,47	
		35,9	13,95	41,28	41,18	16,47	
		35,9	13,95	41,28	41,18	16,47	
		35,9	13,95	41,28	41,18	16,47	
0,5 g NaNO ₃ (82,40 mg N)	mit Kupfer-Magnesium	22,0	27,85	82,41	82,26	16,45	
		21,95	27,90	82,56	82,41	16,48	
		22,0	27,85	82,41	82,26	16,45	
		22,0	27,85	82,41	82,26	16,45	
		21,95	27,90	82,56	82,41	16,48	
0,25 g KNO ₃ (34,64 mg N = 13,86%)	nach Ulsch	38,15	11,70	34,62	34,47	13,79	
		38,10	11,75	34,77	34,62	13,85	
		38,10	11,75	34,77	34,62	13,85	
		38,15	11,70	34,62	34,47	13,79	
		38,10	11,75	34,77	34,62	13,85	
0,25 g KNO ₃ mit Kupfer-Magnesium	3	38,15	11,70	34,62	34,52	13,81	
		38,15	11,70	34,62	34,52	13,81	
		38,10	11,75	34,77	34,67	13,87	
		38,10	11,75	34,77	34,67	13,87	
		38,15	11,70	34,62	34,52	13,81	
0,5 g KNO ₃ (69,28 mg N)	mit Kupfer-Magnesium	26,4	23,45	69,39	69,24	13,85	
		26,45	23,40	69,24	69,09	13,82	
		26,45	23,40	69,24	69,09	13,82	
		26,40	23,45	69,39	69,24	13,85	
		26,40	23,45	69,39	69,24	13,85	
0,5 g Ba(NO ₃) ₂ (53,60 mg N = 10,72%)	nach Ulsch	32,4	17,45	51,63	51,48	10,30	
		32,65	17,20	50,89	50,74	10,15	
		32,5	17,35	51,34	51,19	10,24	
		32,3	17,55	51,93	51,78	10,36	
		32,4	17,45	51,63	51,48	10,30	
0,5 g Ba(NO ₃) ₂ mit Kupfer-Magnesium	3	31,75	18,10	53,56	53,46	10,69	
		31,75	18,10	53,56	53,46	10,69	
		31,8	18,05	53,41	53,31	10,66	
		31,75	18,10	53,56	53,46	10,69	
		31,8	18,05	53,41	53,31	10,66	
1,0 g Ba(NO ₃) ₂ (107,20 mg N)	mit Kupfer-Magnesium	13,7	36,15	106,97	106,82	10,68	
		13,7	36,15	106,97	106,82	10,68	
		13,75	36,10	106,82	106,67	10,67	
		13,65	36,20	107,12	106,97	10,70	
		13,7	36,15	106,97	106,82	10,68	
0,2 g AgNO ₃ (18,21 mg N = 9,11%)	mit KMnO ₄ oxydiert u. in schwefels. Lsg. mit Fe reduziert	43,7	6,15	18,20	18,05	9,03	
		43,8	6,05	17,90	17,75	8,88	
		43,75	6,10	18,05	17,90	8,95	
		43,75	6,10	18,05	17,90	8,95	
		43,7	6,15	18,20	18,05	9,03	
0,2 g AgNO ₃	mit Kupfer-Magnesium	43,65	6,2	18,35	18,25	9,12	
		43,65	6,2	18,35	18,25	9,12	
		43,65	6,2	18,35	18,25	9,12	
		43,7	6,15	18,20	18,10	9,05	
		43,65	6,2	18,35	18,25	9,12	

und lange Zeit hindurch anhält. Im übrigen läßt der Verlauf der Versuche es nicht sicher erscheinen, ob die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit allein die Ursache der verstärkten Wasserstoffentbindung ist. Selbstverständlich nimmt in allen Fällen die Lösung durch Bildung von Magnesiumhydroxyd alkalische Reaktion an.

^{a)} 1 ccm NaOH = 2,959 mg N, 50 ccm H₂SO₄ = 49,85 ccm NaOH.
^{b)} Siehe Anmerkung 2 zu Tabelle 1; für die Methode nach Ulsch beträgt der blinde Wert 0,15 mg N.

Zur quantitativen Nachprüfung des Ergebnisses, daß die Stärke der Wasserstoffentbindung von der Wahl des Elektrolyten abhängig ist, gleichzeitig zur Ermittlung der sich für die Reduktion der Salpetersäure am besten eignenden Versuchsbedingungen werden je 50 ccm einer Lösung von 5 g Natrium nitricum puriss. in 1000 ccm Wasser durch Zufügen von 200 ccm Wasser verdünnt und mit den aus Tabelle 1 ersichtlichen Mengen verschiedener Elektrolyte versetzt.

Tabelle 3.

Substanz und angewandte Menge	Methode	Menge der Kupfer-Magnesiumlegierung g	Anzahl der zurücktitrierten ccm NaOH ^{a)}	Dem überdestillierten Ammoniak entsprechende ccm NaOH	Gefundener Ammoniakkstickstoff ^{b)} mg	Durch Reduktion des Salp-Stickstoffs entstandener Am-Stickst. mg	Gehalt der Substanz an Nitrat-, bzw. Nitritstickstoff %
					mg	mg	
0,25 g Chile-salpeter	nach Ulsch	36,6	13,25	39,21	39,06	15,62	
		36,65	13,20	39,06	38,91	15,56	
		36,6	13,25	39,21	39,06	15,62	
		36,6	13,25	39,21	39,11	15,64	
		36,6	13,25	39,21	39,11	15,64	
0,25 g Chile-salpeter	mit Kupfer-Magnesium	36,6	13,25	39,21	39,11	15,64	
		36,55	13,30	39,35	39,25	15,70	
		36,6	13,25	39,21	39,11	15,64	
		36,6	13,25	39,21	39,11	15,64	
		36,6	13,25	39,21	39,11	15,64	
0,5 g Kali-salpeter	nach Ulsch	38,05	11,80	34,92	34,77	8,95	
		37,95	11,90	35,21	35,06	7,01	
		37,95	11,90	35,21	35,06	7,01	
		38,0	11,85	35,06	34,91	6,98	
		38,0	11,85	35,06	34,91	6,98	
0,5 g Kali-salpeter	mit Kupfer-Magnesium	38,0	11,85	35,06	34,91	6,98	
		38,0	11,85	35,06	34,91	6,98	
		38,0	11,85	35,06	34,91	6,98	
		37,95	11,90	35,21	35,06	7,01	
		38,0	11,85	35,06	34,91	6,98	
0,5 g Kalk-salpeter	nach Ulsch	30,6	19,25	56,96	56,86	11,36	
		30,55	19,30	57,11	57,01	11,40	
		30,6	19,25	56,96	56,86	11,36	
		30,65	19,20	56,81	56,66	11,33	
		30,55	19,30	57,11	56,96	11,39	
0,5 g Kalk-salpeter	mit Kupfer-Magnesium	30,6	19,25	56,96	56,86	11,37	
		30,55	19,30	57,11	57,01	11,40	
		30,6	19,25	56,96	56,86	11,37	
		30,6	19,25	56,96	56,86	11,37	
		30,6	19,25	56,96	56,86	11,37	
0,5 g Schlösing-salpeter	nach Ulsch	32,0	17,50	51,78	51,63	10,33	
		32,05	17,45	51,63	51,48	10,30	
		32,0	17,50	51,78	51,63	10,33	
		32,15	17,35	51,34	51,19	10,24	
		32,05	17,45	51,63	51,48	10,30	
0,5 Schlösing-salpeter	mit Kupfer-Magnesium	32,1	17,40	51,49	51,39	10,28	
		32,1	17,40	51,49	51,39	10,28	
		32,05	17,45	51,63	51,53	10,31	
		32,1	17,40	51,49	51,39	10,28	
		32,1	17,40	51,49	51,39	10,28	
0,25 g techn. Natriumnitrit	nach Ulsch	33,1	16,40	48,53	48,38	19,35	
		33,05	16,45	48,68	48,53	19,41	
		33,05	16,45	48,68	48,53	19,41	
		33,1	16,40	48,53	48,38	19,35	
		33,05	16,45	48,68	48,53	19,41	
0,25 g techn. Natriumnitrit	mit Kupfer-Magnesium	33,0	16,5	48,82	48,72	19,49	
		33,0	16,5	48,82	48,72	19,49	
		33,0	16,5	48,82	48,72	19,49	
		33,0	16,5	48,82	48,72	19,49	
		33,0	16,5	48,82	48,72	19,49	

Nach Zusatz von 3 g Reduktionslegierung wurde sofort mit voller Flamme erhitzt und das überdestillierte Ammoniak in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Unter Benutzung von Kongorot als Indicator erfolgte die Titration mit etwa $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge. Die Ergebnisse des Versuches enthält die Tabelle 1.

^{a)} Für die Versuche mit Chile-, Kali- und Kalksalpeter: 1 ccm NaOH = 2,959 mg N, 50 ccm H₂SO₄ = 49,85 ccm NaOH; für die Versuche mit Schlösingsalpeter und Natriumnitrit: 1 ccm NaOH = 2

Tabelle 4.

Angewandte Substanz	Anzahl der zurücktitrierten ccm NaOH ^{a)}	Dem überdestilliert. Ammoniakstickstoff entsprechende ccm NaOH	Gefundener Ammoniakstickstoff mg	Gehalt der Substanz an Ammoniakstickstoff %	Menge der angewandten Legierung g	Anzahl der zurücktitrierten ccm NaOH	Dem überdestilliert. Ammoniakstickstoff entsprechende ccm NaOH	Gefundener Ammoniakstickstoff mg	Durch Reduktion aus Salpeterstickstoff entstandener Ammoniakstickstoff mg	Gehalt der Substanz an Salpeterstickstoff %
0,25 g NH ₄ NO ₃ (43,77 mg Am.-Stickstoff; 43,77 mg Salpeterstickstoff = 17,51%)	35,1	14,75	43,65	17,46	3	35,05	14,80	43,79	43,69	17,48
	35,1	14,75	43,65	17,46		35,05	14,80	43,79	43,69	17,48
	35,1	14,75	43,65	17,46		35,05	14,80	43,79	43,69	17,48
	35,1	14,75	43,65	17,46		35,1	14,75	43,65	43,55	17,42
	35,1	14,75	43,65	17,46		35,05	14,80	43,79	43,69	17,48
0,25 g (NH ₄) ₂ SO ₄ (53,03 mg = 21,21%) + 0,5 g NaNO ₃ (82,40 mg N = 16,48%)	32,0	17,85	52,82	21,13	5	22,0	27,85	82,41	82,26	16,45
	32,0	17,85	52,82	21,13		22,05	27,80	82,26	82,11	16,42
	32,0	17,85	52,82	21,13		22,0	27,85	82,41	82,26	16,45
	32,0	17,85	52,82	21,13		22,0	27,85	82,41	82,26	16,45
	32,0	17,85	52,82	21,13		22,05	27,80	82,26	82,11	16,42

Die quantitative Bestimmung der reduzierten Menge von Salpeterstickstoff entspricht, wie die Zahlen der Zusammenstellung erkennen lassen, der qualitativ geschätzten, mit Zugabe verschiedener Elektrolyte in weiten Grenzen schwankenden Reduktionskraft der Kupfer-Magnesiumlegierung. Es ergibt sich ohne weiteres, daß vorzügliche Analysenwerte erhalten werden, wenn genügende Mengen von Calciumchlorid, Bariumchlorid oder Magnesiumchlorid der Lösung des salpetersauren Salzes zugefügt werden. Bei Benutzung der Erdalkalichloride ist ein Zusatz von mehr als 1 g des wasserhaltigen Salzen erforderlich, eine Zugabe von 3 g aber stets ausreichend; bei Anwendung von Magnesiumchlorid genügt schon 0,5 g, um die nötige Wasserstoffentwicklung sicherzustellen. Weitere Versuche zeigten, daß die Menge der Reduktionslegierung bei der Analyse von 0,25 g Natriumnitrat ohne Beeinträchtigung des Ergebnisses auf 2 g herabgesetzt werden kann.

In Berücksichtigung der in Tabelle 1 angeführten Resultate läßt sich die Vorschrift für das neue Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs von Nitraton oder Nitriten in die Sätze zusammenfassen:

Der in einem Destillationskolben befindliche, ein Volumen von 250—300 ccm einnehmenden Lösung des salpeter- oder salpetrigsauren Salzes, dessen Menge so gewählt wird, daß bis zu etwa 50 mg Nitrat- oder Nitritstickstoff vorliegen, werden 5 ccm einer Lösung von 200 g kristallisiertem Magnesiumchlorid in 1000 ccm Wasser und etwa 3 g der zu feinem Pulver zerriebenen, aus 60 Teilen Kupfer und 40 Teilen Magnesium bestehenden Reduktionslegierung zugesetzt. Durch sofortiges Erhitzen mit voller Flamme werden 200—250 ccm der Lösung abdestilliert; das übergetriebene Ammoniak wird in titrierter Säure aufgefangen und in üblicher Weise bestimmt. Ist aus besonderen Gründen Anwendung einer größeren, bis zu etwa 100 mg Nitrat- oder Nitritstickstoff entsprechenden Substanzmenge erwünscht, so ist die Menge der Reduktionslegierung auf 5 g zu erhöhen.

Die Brauchbarkeit des im vorstehenden beschriebenen Verfahrens wurde durch die vorzüglichen Ergebnisse erwiesen, die es bei der Analyse einer Reihe chemisch reiner Salze lieferte. Die erhaltenen Werte sind zusammen mit den nach der Methode von Ulsch gewonnenen in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Zahlen der Zusammenstellung zeigen aufs deutlichste, daß die Arbeitsweise, die Reduktion der Salpeter- oder salpetrigsauren Säure mit Kupfer-Magnesiumlegierung durchzuführen, in keinem einzigen Falle an Brauchbarkeit und Genauigkeit der Ergebnisse hinter dem Verfahren von Ulsch zurückbleibt; im Gegenteil führt sie dann zu besseren, miteinander sehr gut übereinstimmenden Werten, wenn die Benutzung von Schwefelsäure mit der Bildung unlöslicher, salpeter- oder salpetrigsaure Verbindungen mitreißender Salze verbunden ist, ebenso wie wenn durch Ansäubern der Lösung die Gefahr entsteht, daß die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure entweicht. Die bei

^{a)} 1 ccm NaOH = 2,959 mg N; 50 ccm H₂SO₄ = 49,85 ccm NaOH.

^{b)} Vgl. Anmerkung 2 zu Tabelle 2.

Verwendung von Bariumnitrat und Silbernitrat erzielten Werte führen die Vorteile des Kupfer-Magnesiumverfahrens klar vor Augen.

Eine andere Versuchsreihe, bei der unreine, natürliche Salze und technische Produkte verwandt wurden, brachte weitere Beweise dafür, daß das neue Verfahren auch in diesem Falle Analysenergebnisse liefert, die untereinander und mit den nach Ulsch erhaltenen vorzüglich übereinstimmen. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die erzielten Resultate.

Natürlicherweise läßt sich das Kupfer-Magnesiumverfahren auch dann mit Erfolg anwenden, wenn neben Salzen der Salpeter- oder salpetrigen Säure noch Ammoniakverbindungen oder organische Körper, die mit Magnesia usta abspaltbaren Amidstickstoff besitzen, vorliegen; im besonderen ist der Bodenbakteriologe häufig vor die Aufgabe gestellt, den in Bodenextrakten vorhandenen, an Sauerstoff gebundenen Stickstoff der Nitrate und Nitrite neben dem in solchen Auszügen stets vorhandenen Ammoniak- und Amidstickstoff zu bestimmen. Auch in diesem Falle ist die Arbeitsweise sehr einfach. Durch Destillation mit Magnesiumoxyd werden die letztgenannten Stickstoffformen ermittelt; nach Auffüllen des im

Tabelle 5.

Angewandte Substanz	Methode	Menge der Kupfer-Magnesiumlegierung zurücktitrierten ccm NaOH ^{a)}	Dem überdestillierten Ammoniakstickstoff entsprechende ccm NaOH	Gefundener Ammoniakstickstoff mg	Aus Nitrat-, bzw. Nitritstickstoff entstandener Ammoniakstickstoff mg
0,25 g NaNO ₃ in Moostorff-extrakt gelöst. (100g Moostorff in 1000 ccm H ₂ O gekocht u. filtriert) 41,20 mg Salp.-N.	3	35,55	13,95	41,28	41,18
		35,55	13,95	41,28	41,18
		35,55	13,95	41,28	41,18
		35,55	13,95	41,28	41,18
		35,55	13,95	41,28	41,18
0,5 g NH ₄ NO ₃ in Moostorffextrakt gelöst (Extrakt wie oben gewonnen) 87,54 mg Salp.-N.	5	19,90	29,60	87,59	87,44
		19,85	29,65	87,73	87,58
		19,90	29,60	87,59	87,44
		19,90	29,60	87,59	87,44
0,125 g NaNO ₃ in Heidehumusextrakt gelöst (100 g Heidehumus mit 1000 ccm 3%iger K ₂ SO ₄ -Lsg. ausgeschüttelt) 20,60 mg Salp.-N.	3	42,50	7,00	20,71	20,61
		42,50	7,00	20,71	20,61
		42,55	6,95	20,57	20,47
		42,55	6,95	20,57	20,47
0,25 g NaNO ₃ in Heidehumusextrakt gelöst (100 g Heidehumus mit 1000 ccm H ₂ O gekocht u. filtriert) 48,72 mg Nitrit-N. ¹¹⁾	3	33,00	16,50	48,82	48,72
		33,00	16,50	48,82	48,72
		33,00	16,50	48,82	48,72
		33,00	16,50	48,82	48,72

^{a)} 1 ccm NaOH = 2,959 mg N; 50 ccm H₂SO₄ = 49,85 ccm NaOH.

¹⁰⁾ Vgl. Anmerkung 2 zu Tabelle 2.

¹¹⁾ Vgl. Tabelle 3.

Tabelle 6.

Angewandte Substanz	Methode	Destillation mit Kupfer-Magnesium			Destillation nach d. Verbrenn. des Rückstand. n. Kjeldahl	Dem Gesamt- stickstoff entsprechende ccm NaOH	Gesamt- stickstoff mg	
		Menge der angewandt. Legierung g	Anzahl der zurücktitriert. ccm NaOH ¹²⁾	Dem überdestilliertem Ammoniakstickstoff ent- sprechende ccm NaOH vermindert um den blind. Wert				
1 g Fleischguano	nach Jodbaur				31,25	18,25	54,00	
					31,40	18,10	53,56	
					31,40	18,10	53,56	
					31,35	18,15	53,71	
					31,35	18,15	53,71	
1 g Fleischguano	mit Kupfer- Mag- nesium	3	47,90	1,80	1,55	32,85	18,20	53,85
			47,90	1,80	1,55	32,75	16,75	54,15
			47,90	1,80	1,55	32,70	16,80	54,36
			47,90	1,80	1,55	32,75	16,75	54,15
			47,90	1,80	1,55	32,75	18,30	54,15
20 g frischer Moostorf (11,64 mg N) + 0,125 g NaNO ₃ (20,60 mg N) Ges.-N: 31,84 mg	mit K.-M.	3	42,80	6,90	6,85	45,65	3,85	31,66
			42,80	6,90	6,85	45,60	3,90	31,81
			42,80	6,90	6,85	45,65	3,85	31,86
			42,80	6,90	6,85	45,70	3,80	31,51
			42,80	6,90	6,85	45,60	3,90	31,81
3 g getrockneter Moostorf (20,71 mg N) + 0,0625 g NaNO ₃ (10,30 mg N) Ges.-N: 31,01 mg	mit K.-M.	3	44,25	5,25	5,20	44,15	5,35	31,22
			44,25	5,25	5,20	44,15	5,35	31,22
			44,25	5,25	5,20	44,20	5,30	31,07
			44,25	5,25	5,20	44,15	5,35	31,22
			44,25	5,25	5,20	44,20	5,30	31,07
20 g frischer Heidehumus (67,91 mg N) + 0,0625 g NaNO ₃ (10,30 mg N) Ges.-N: 78,21 mg	mit K.-M.	3	46,10	3,40	3,35	26,40	23,10	26,45
			46,10	3,40	3,35	26,50	23,00	26,35
			46,10	3,40	3,35	26,40	23,10	26,45
			46,10	3,40	3,35	26,60	22,90	26,25
			46,10	3,40	3,35	26,50	23,00	26,35

Destillationskolben verbliebenen Rückstandes auf 250—300 ccm und Zugabe von Magnesiumchlorid und Kupfer-Magnesiumlegierung wird in der oben beschriebenen Weise die Bestimmung des Nitrat- und Nitritstickstoffs vorgenommen. Tabelle 4 gibt die auf diese Weise bei Anwendung von Lösungen reiner Salze in Wasser erhaltenen Zahlen wieder; in Tabelle 5 sind die Werte zusammengestellt, die bei Benutzung der Auflösungen reiner Salze in salpeter- und salpetrig-säurefreien Bodenauszügen gewonnen wurden. Als für den vorliegenden Zweck besonders geeignet wurden durch Kochen mit Wasser oder durch Ausschütteln mit 3% iger K₂SO₄-Lösung erhaltene Extrakte von Moorböden benutzt, die bei verhältnismäßig hohem Gehalt an Ammoniak- und ammoniakähnlichen Verbindungen leicht nitrat- und nitritfrei ausgewählt werden konnten.

Wie ersichtlich, übt weder die Anwesenheit von Ammoniaksalzen, bzw. von Magnesia usta, noch von organischen stickstoffhaltigen, den Stickstoff mit Magnesiumoxyd abspaltenden Körpern einen ungünstigen Einfluß auf die Genauigkeit des Kupfer-Magnesiumverfahrens aus.

Schließlich sei noch auf eine weitere Anwendungsmöglichkeit der neuen Methode hingewiesen. Gleichzeitige Anwesenheit von organisch gebundenem und von Nitratstickstoff macht es bekanntlich nötig, bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs in solchen Substanzen nach den Vorschriften von Jodlauer oder Förster der Gefahr der Verflüchtigung von Salpetersäure dadurch vorzubeugen, daß die Salpetersäure in Nitrokörper übergeführt wird, die ihrerseits vor der weiteren Verbrennung nach Kjeldahl durch naszierenden Wasserstoff oder durch unterschweflige Säures Natrium reduziert werden. Es lag nun nahe, den Gesamtstickstoff derartiger Stoffe in der Weise zu bestimmen, daß durch Destillation mit Kupfer-Magnesiumlegierung zunächst unter Reduktion der anwesenden Salpeter- oder salpetrigen Säure der Gehalt an Ammoniak-, bzw. mit Magnesiumhydroxyd abspaltbarem Stickstoff gleichzeitig mit dem Stickstoff der Nitraten oder Nitrite ermittelt wird; im Destillationsrückstand kann sodann der Reststickstoff in üblicher Weise nach Kjeldahl bestimmt

werden. Daß diese Arbeitsweise z. B. für die Analyse von salpeterhaltigen Düngemitteln und Böden gut anwendbar ist, zeigen die in Tabelle 6 zusammengestellten Werte.

Auch in diesem Falle führt die Benutzung des Kupfer-Magnesiumverfahrens zu Zahlen, die mit den nach Jodlauer erhaltenen oder den durch Zugabe bekannter Mengen Nitratstickstoff zu salpeterfreien, organischen Stickstoff enthaltenden Körpern von bekanntem Stickstoffgehalt im voraus festgestellten Gesamtstickstoffwerten gut übereinstimmen.

Es sei endlich noch darauf hingewiesen, daß die Kupfer-Magnesium-Reduktionslegierung von der Aluminium-Magnesiumfabrik, A.-G., in Hemelingen bei Bremen bezogen werden kann. [A. 56.]

Die Präzisionsmethode zum Vereinigen optischer Gläser von Parker und Dalladay und der Zschimmersche Kohäsionspunkt.

In der Silikat-Zeitschrift 2, Nr. 7 [1914] hat Dr. E. Zschimmer seine Arbeiten über die von ihm und A. Christ beobachteten Verhältnisse beim Erhitzen von Gläsern, die einander mit blanken Flächen berühren, veröffentlicht, aus denen er wichtige Folgerungen gezogen hat. Die Arbeiten wurden im Jenaer Glaswerk ausgeführt.

Ohne diese grundlegende Veröffentlichung zu erwähnen, haben R. G. Parker und A. J. Dalladay ihre Methode, die ebenfalls auf der Vereinigung von Glas in optischem Kontakt durch Hitzebehandlung besteht, im Philosophical Magazine [6] 33, 276 [1917]¹⁾, als etwas Neues veröffentlicht; die Arbeiten wurden in dem Forschungslaboratorium der Firma Adam Hilger Ltd. ausgeführt. Es ist bezeichnend, daß die letztere Veröffentlichung als eine neue Errungenschaft in der deutschen Presse beschrieben wird (so z. B. Frankfurter Zeitung vom 27./4. 1917, Nr. 117, S. 6.).

P. Krais. [A. 66.]

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 30, II, 139 [1917].