

Methode zur Stickstoffbestimmung in Salpetersäureestern.

Von H. KESSELER, in Gemeinschaft mit R. RÖHM und
cand. chem. G. LUTZ.

(Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Köln.)

(Eingeg. 27./2. 1922.)

Bei meinen Arbeiten über die Salpetersäureester der Stärke stellte sich heraus, daß die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Nitratstickstoffs keine einwandfreien Zahlen ergaben.

Die auf dem Gebiete des Nitroglycerins und der Nitrocellulose allgemein eingeführte Arbeitsweise mit dem Nitrometer von Lunge¹⁾ versagte aus dem Grunde, weil die Stärkenitrate in konzentrierter Schwefelsäure nahezu unlöslich sind und infolgedessen nur sehr schwer quantitativ in das Nitrometerrohr hineingebracht werden können; Hough²⁾ hat bei seinen Arbeiten die gleichen Erfahrungen gemacht.

Die Stickstoffbestimmung nach dem Verfahren von Schulze-Tieman³⁾, die Mülhau⁴⁾ bei Arbeiten über Nitrostärke und Nitrojute anwandte und die auf der Reduktion des Nitratstickstoffes zu Stickoxyd mittels Eisen-2-sulfat beruht, stellte sich gleichfalls als nicht brauchbar im vorliegenden Falle dar. Beim Sieden des Wassers zur Erzeugung des Vakuums werden suspendierte Stärketeilchen an die Wandung des Kölbchens geschleudert, der Einwirkung des Eisen-2-sulfats entzogen oder erfahren eine Zersetzung in anderer Richtung.

Die von Busch⁵⁾ angegebene Verseifung mit Alkali unter Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd und Fällung des Nitrates mit Nitron scheidet wegen der Langwierigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmung aus.

Folgende Vorschrift, die eine alkalische Verseifung mit einer Reduktion der dabei erhaltenen Nitrate und Nitrite zu Ammoniak und Bestimmung dieses Ammoniaks durch Überdestillieren in Schwefelsäure bekannten Titers verbindet, hat sich bei vielen Versuchen zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Stärkenitraten bewährt.

Ungefähr 0,25 g der zu untersuchenden Substanz werden in einem 50-ccm-Bechergläschen mit einigen Tropfen Alkohol genetzt und mit etwa 5 ccm einer am besten 40–50° warmen wässrigen Kalilauge (1:1) versetzt. Die Kalilauge darf nicht zu heiß zugegeben werden, da sonst eine lebhaft Zersetzung eintritt, die zu Verlusten führen kann. Das Gemisch bleibt bedeckt stehen, bis völlige Lösung, meist nach wenigen Stunden, eingetreten ist. Hierdurch werden die Stärkenitrate unter mehr oder weniger weitgehender Zersetzung der Stärke-substanz zu Alkalinitraten und -nitriten verseift.

Der Nitrat- und Nitritstickstoff wird nunmehr mit Devardascher Legierung (50% Kupfer, 45% Aluminium, 5% Zink) zu Ammoniak reduziert. Zu diesem Zwecke wird das verseifte Produkt in einen 500 ccm fassenden Rundkolben gespült, es werden etwa 500 ccm Wasser, 50 ccm Kalilauge (1:2) und 1,5 g feingepulverte Devardasche Legierung zugesetzt, und der Kolben wird sofort mit einem absteigenden Kühler verbunden. Durch gelindes Erwärmen bringt man die Reaktion in Gang; sobald eine lebhaft Wasserstoffentwicklung begonnen hat, hört man mit dem Erwärmen auf. Nach 1–1½ Stunden ist die Reduktion des Nitratstickstoffes zu Ammoniak beendet, und der Kolbeninhalt wird in eine mit 1/10-n. Schwefelsäure beschickte Vorlage überdestilliert, die nicht verbrauchte Säure mit 1/10-n. Natriumhydroxyd unter Verwendung von Methylrot als Indikator zurücktitriert und der Stickstoff, wie bekannt, berechnet.

Zur Kontrolle der Methode wurde eine Reihe von Stickstoffbestimmungen anderer Salpetersäureester, sowohl mit dem Lungeschen Nitrometer, als auch nach der neuen Arbeitsweise ausgeführt, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

| | Lunge % N. | Reduktion % N. | Berechnet % N. |
|--------------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| Nitrocellulose | 12,25 | 12,25 | — |
| Nitroglycerin | 18,3 | 18,57 18,43 | — |
| Nitroglykol | 18,15 | 18,25 18,15 | — |
| Äthylnitrat | — | 15,49 15,31 | 15,37 |

Bei Nitroglycerin, Nitroglykol und Äthylnitrat mußte im Gegensatz zur Nitrocellulose und Nitrostärke zur vollständigen Verseifung ungefähr ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt werden. [A. 61.]

¹⁾ Lunge-Berl., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1, 156.

²⁾ C. 1906, II, 983.

³⁾ Fr. 9, 401 [1870].

⁴⁾ D. pol. Journ. 183, 137.

⁵⁾ B. 38, 861, 4055 [1905]; Z. ang. Ch. 19, 1329 [1906].

2. Bericht der Prüfungskommission der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen, Abteilung für Laboratoriumsapparate.

(Fortsetzung von Seite 144.)

D. Kolben.

Sie zerfallen in Rundkolben mit den Untergruppen Kjeldahlkolben, Fraktionskolben und in Stehkolben, und diese scheiden sich wieder in Stehrundkolben (gewöhnlich Stehkolben genannt) und Stehkonuskolben (gewöhnlich Erlenmeyerkolben genannt); außerdem unterscheidet man langhalsige und kurzhalsige, enghalsige und weithalsige Kolben. Der besseren Übersicht halber werden die Kolben in der angegebenen Reihenfolge besprochen, und hierbei soll die Unterteilung berücksichtigt werden. Der Hals der Kolben dient zum Festhalten, zum Zuführen und Abführen von festen Körpern und Flüssigkeiten sowie endlich zum Ein- und Abführen von Gasen. Infolgedessen muß der Hals nicht nur eine bestimmte Festigkeit haben, sondern auch einen bestimmten Durchmesser, damit er mit Klemmen festgehalten und mit Stopfen verschlossen werden kann. Es ist daher ganz besonderer Wert darauf gelegt worden, den Halsdurchmesser für sämtliche Kolben festzulegen, aber die Anzahl der Halsdurchmesser zu beschränken, soweit irgend tunlich. Es werden also Kolben ähnlicher Größe sämtlich mit dem mittleren Außenhalsdurchmesser bedacht, und da die Wandstärke feststeht, mit der gleichen, lichten Halsweite. Wir sind uns sehr wohl bewußt, daß hiermit eine Veränderung der Eisenformen verbunden ist, aber einmal sind viele Glashütten überhaupt noch nicht zu Eisenformen übergegangen, können also die neuen Formen gleich entsprechend den Einheitsmaßen ausführen, andererseits sind die kleineren Formengrößen des gemeinsamen Halsdurchmessers, bei denen der Hals ausgedreht werden muß, leicht abzuändern. Die Neuausschaffung von Formen bleibt höchstens auf die größeren Formen des gemeinsamen Halsdurchmessers beschränkt. Da überdies genügend Übergangszeit für die Ausführung der Einheitsformen gewährt wird, ist nicht zu befürchten, daß hieraus besondere Schwierigkeiten erwachsen, jedenfalls überwiegen die Vorteile, die durch die Vereinheitlichung entstehen, bei weitem die Kosten. Für die Verbraucher bedeutet die Verringerung der Halsdurchmessermaße eine beträchtliche Ersparnis für Stopfen aus Gummi und Kork, eventuell auch aus Glas, falls das einfache Nachschleifen mit in Kauf genommen wird. Die Meinungen über die Ausführung des Randes der Kolben sind geteilt. Der umgebogene Rand ist bei kleineren Kolben einfacher herzustellen, während für die größeren der aufgelegte Rand billiger kommt. Die Festigkeit ist bei dem aufgelegten Rand unbedingt größer sowohl für die gewöhnlichen Manipulationen wie für den Verschluß mit Stopfen. Die Verstärkung des Halses in seiner gesamten Länge sowie das Glattschleifen des Randes gibt geringere Festigkeit. Der Kolbenhals soll zylindrisch oder höchstens sehr schwach konisch sein, d. h. oben weiter als unten.

I. Rundkolben (enghalsig).

a) kurzhalsig. Hierfür sind folgende Maße (in mm) festgesetzt:

| Kochinhalt ccm | Ganze Höhe | Kugeldurchmesser | Wandstärke | Halslänge | Äuß. Halsdurchmesser | Innere Halsweite |
|-------------------|---------------|------------------|------------|-----------|----------------------|------------------|
| 25 | 67 | 42 | 3/4—1 1/4 | 25 | 20 | 17,5—18,5 |
| 50 | 75 | 50 | " | 25 | 20 | 17,5—18,5 |
| 100 | 91 | 61 | " | 30 | 20 | 17,5—18,5 |
| 250 | 124 | 84 | " | 40 | 25 | 22,5—23,5 |
| 500 | 153 | 103 | 1—1 1/2 | 50 | 30 | 27—28 |
| 750 | 176 | 116 | " | 60 | 30 | 27—28 |
| 1000 | 193 | 128 | " | 65 | 30 | 27—28 |

| | | | | | | |
|----------|-----|-----|-------------|-----|----|-----------|
| Liter | | | | | | |
| 1 1/2 | 213 | 148 | 1 1/2—2 | 65 | 40 | 36—37 |
| 2 | 235 | 165 | " | 70 | 40 | 36—37 |
| | 285 | 205 | 1 3/4—2 1/2 | 80 | 50 | 45,5—47,5 |
| | 240 | 240 | " | 100 | 50 | " |
| 8 | 400 | 260 | " | 140 | 50 | " |
| 10 | 418 | 288 | 2—3 | 130 | 70 | 64—66 |
| Toleranz | ± 3 | ± 2 | | | | |

b) langhalsig

| | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----------|-----|----|-----------|
| 250 | 184 | 84 | 3/4—1 1/2 | 100 | 25 | 22,5—23,5 |
| 500 | 248 | 103 | 1—1 1/2 | 145 | 30 | 27—28 |
| 750 | 276 | 116 | " | 160 | 30 | 27—28 |
| 1000 | 298 | 128 | " | 170 | 30 | 27—28 |
| Toleranz | ± 3 | ± 2 | | | | |

Die Rundkolben bis 1000 ccm haben umgebogenen Rand, von da ab aufgelegten Rand, der ev. bereits bei 100 ccm beginnen kann.