Eine andere Portion des Rückstandes verlor, im Wasserstoffstrom erhitzt, 39,25 %, wovon jedoch nur 12,54 % Wasser waren. Oelige oder theerartige Materien bildeten sich hierbei nicht. Der Rückstand war nicht krystallinisch und enthielt 57,84 % Kohlenstoff und 2,91 % Asche.

Eine Verunreinigung der käuflichen Schwefelsäure mit Selen haben H. Drinkwater*), sowie James Hamilton**) bemerkt. Bei Prüfung einer Probe im Nitrometer wurde das Selen als braunes, die Oberfläche des Quecksilbers bedeckendes Pulver (Selenquecksilber) abgeschieden, welches vor dem Löthrohr als Selen sich zu erkennen gab. Das Selen wurde aus der verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoff zwar gefällt, konnte jedoch dann nicht von dem mitgefällten Schwefelarsen getrennt werden. Zur Abscheidung des Selens empfiehlt Drinkwater die schweflige Säure, ohne jedoch genaue Vorschriften zu geben. Ein Selengehalt macht die betreffende Schwefelsäure untauglich für Messingarbeiter, da dieselbe Messing schwärzt; von grösster Wichtigkeit ist die Verunreinigung jedoch für die Mineralölfabriken, welche solche Säure ebensowenig brauchen können, als ein salpetersäurehaltiges Präparat. Hamilton glaubt, dass sich bei Anwendung selenhaltiger Säure zur Reinigung der Braunkohlen-Destillations-Producte Selen-Olefine bilden, welche beim Waschen mit Soda in Natrium-Selen-Olefine übergehen, welche letztere dann an der Luft Röthung und Bräunung der Producte bewirken. Die so gefärbten Producte können durch Destillation nicht wieder farblos erhalten werden.

Ueber die Analyse der Sprengstoffe hat W. Hampe***) eine sehr ausführliche Arbeit veröffentlicht. Zur Methode der Stickstoffbestimmung nach Philipp Hess, †) welche darauf beruht, dass das zu untersuchende Nitroglycerin durch alkoholische Kalilauge denitrirt und der gebildete Salpeter nach dem Verfahren von Schulze ††) oder von Siewert †††)

*) The Analyst 8, 63, 241.

**) The Analyst 8, 85.

***) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate Bd. 31, vom Verfasser eingesandt. Siehe auch Chemiker-Zeitung 7, 937.

†) Diese Zeitschrift 13, 257.

††) Durch Messen des entwickelten Stickoxydgases; vergleiche diese Zeitschrift 9, 401; 11, 313; 13, 260; 16, 291; 21, 137, 452.

†††) Durch Umwandlung der Nitrate in Ammoniak mittelst nascirenden Wasserstoffs in alkalischer Lösung; vergleiche diese Zeitschrift 2, 14, 75, 400; 10, 334; 17, 282.

bestimmt wird, bestätigt Verfasser die Bemerkung von Ador und Sauer,*) dass bei Einwirkung der Kalilauge ein Stickstoffverlust durch Ammoniakentwicklung eintreten kann. Um den hierdurch entstehenden Fehler zu vermeiden, richtete er seinen Apparat so ein, dass auch das hier frei werdende Ammoniak aufgefangen wurde und zur Berechnung kam. Zu diesem Zwecke löste er 0,5 g Sprenggelatine in einer Retorte mit schräg aufwärts gerichtetem Schnabel in so viel Aetheralkohol (1 Alkohol, 2 Aether) als zur Lösung erforderlich war, verband den Retortenschnabel mit 2 titrirte Säure enthaltenden Gefässen, brachte in die Retorte (durch den Tubulus) 10 g Aluminium in erbsengrossen Stücken, liess durch ein mit Absperrhahn versehenes, in den Tubulus eingefügtes Trichterrohr eine Lösung von 16—20 g Kalihydrat in 80 procentigem Weingeist zufließen und schloss dann sofort den Hahn des Trichterrohrs. Zur Mässigung der anfangs stürmischen Reaction wurde die Retorte abgekühlt, einige Stunden sich selbst überlassen, schliesslich auf dem Wasserbade erwärmt, wobei durch das Trichterrohr mittelst eines Gasometers Luft durch den ganzen Apparat geleitet wurde. Der Retorteninhalt wurde — schliesslich vorsichtig über der Flamme — bis fast zur Trockne verdunstet, durch das Trichterrohr Wasser oder Kalilauge nachgegossen und weiter destillirt. Der Retorteninhalt hielt jedoch hartneckig Ammoniak zurück, so dass auch bei dieser Modification des Verfahrens die Resultate um 0,33—0,79. % zu niedrig ausfielen.

Bei allen Analysen, welche ein Lösen des Sprengstoffes in concentrirter Schwefelsäure erfordern, ist zu berücksichtigen, dass diese Lösung vom Augenblicke der Darstellung an Salpetersäure abdunstet, so dass also Stoffe wie Sprenggelatine oder die bei der Extraction mit Aether zurückbleibende Schiessbaumwolle, welche längere Zeit zur Lösung bedürfen, auf diesem Wege nicht analysirt werden können.

Die Zersetzung von Trinitroglycerin mit Zinnchlorür in stark salzsäurehaltiger Flüssigkeit bei Luftabschluss und Zurücktitriren mit Jodlösung gab stets zu niedrige und nicht übereinstimmende Resultate.

Die nitrometrischen Methoden**) geben nach Hampe recht gute Resultate. An dem Apparat nach Walther Hempel***) schaltet Hampe jedoch in den Kautschukschlauch, welcher die Röhren a und b (Fig. 2 Bd. 20 p. 84 dieser Zeitschrift) verbindet, ein T-Rohr ein, an dessen

*) Diese Zeitschrift 17, 153.

**) Siehe diese Zeitschrift 1, 307; 8, 496; 19, 85, 207; 20, 82; 22, 128.

***) Diese Zeitschrift 20, 82.

Abflussrohr er mittelst Gummischlauchs einen Quetschhahn anbringt, durch welchen man den Abfluss des Quecksilbers in ein untergestelltes Schälchen ganz in der Gewalt hat und mit grosser Leichtigkeit die Quecksilbersäule im Rohr a reguliren kann. Zur Beurtheilung, ob die Quecksilberkuppen in den Röhren a und b genau in gleiches Niveau gebracht sind, dient ein mit Hülfe der Libelle horizontal gestelltes Lineal dicht vor den beiden neben einander stehenden Röhren; zum Ablesen verwendet man zweckmässig ein kleines Fernrohr. H a m p e hat bei der Analyse von Salpeter mittelst des H e m p e l'schen Nitrometers, nach dem Zugiessen von Schwefelsäure zu dem in k (diese Zeitschrift Bd. 20 S. 84 Fig. 2) befindlichen Untersuchungsobject die Bildung fester Krusten beobachtet, die durch noch so kräftiges Schütteln des Entwicklungsgefässes nicht entfernt werden könnten und somit der völligen Zersetzung entgingen; ähnlich verhielt sich Sprenggelatine und selbst Schiessbaumwolle. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes beschickt er das Gefäss k nur mit 4—5 cc concentrirter Schwefelsäure, wiegt das Untersuchungsobject in einem flachen Platinlöffelchen ab und befestigt letzteres an dem Gefäss k, indem er den abwärts gebogenen Stiel des Löffelchens in zwei um k gelegte Ringe aus Platindraht festklemmt. Dadurch, dass bei dieser Anordnung die Mischung der Schwefelsäure mit der Substanz erst im Apparate selbst erfolgt und bis zum völligen Füllen und Verschliessen desselben nur eine sehr kurze Zeit gehört, wird auch der kleinste Verlust an Salpetersäure durch Abdunsten vermieden. Unterbricht man beim Füllen den Zufluss des Quecksilbers, bevor die Schwefelsäure die Substanz berührt, so kann man mit grosser Râhe den Apparat auf völlig luftdichten Verschluss prüfen. Von Salpeter oder Schiesspulver wiegt man zur Prüfung in diesem Apparat circa 0,2 g ab; die Zersetzung erforderte $1\frac{1}{2}$ Stunden, bis zum Ueberfüllen in die Messbürette liess man noch 2 Stunden stehen. Die Genauigkeit der nitrometrischen Bestimmung wird durch einen Kochsalzgehalt des Salpeters nicht beeinträchtigt. Sprenggelatine wird von Schwefelsäure nur sehr langsam gelöst, man muss sie deshalb vor dem Trocknen in möglichst feine Scheibchen schneiden und etwa 24 Stunden im Nitrometer stehen lassen, bevor man das Stickoxydgas überfüllt. Abzuwiegende Menge 0,2—0,3 g. Schiessbaumwolle muss ihrer voluminösen Beschaffenheit halber in das Zersetzungsgefäss c direct eingewogen werden; namentlich bei Analyse der aus Sprenggelatine abgeschiedenen Schiessbaumwolle dringt die Schwefelsäure nicht genügend in die zahlreichen Hohl-

räume derselben ein, es bleibt Luft zurück, deren Stickstoffgehalt dem entwickelten Stickoxydgase beigemengt bleibt, demnächst bestimmt und in Abzug gebracht werden muss. Gelatine-Dynamite enthalten etwas Natriumcarbonat und entwickeln daher auch Kohlensäure, deren Absorbirung durch Kali, bezw. Bestimmung durch Absorption des Stickoxydes mittels einer Anreicherung von Eisenvitriol in Schwefelsäure keine ganz befriedigenden Resultate gab. Die Hempel'sche Methode ist nach Hampe bequem, leicht auszuführen und gewährt grosse Genauigkeit der Stickstoffbestimmung bei allen Substanzen, welche im Nitrometer ausschliesslich Stickstoffoxyd entwickeln. Der Umstand, dass dies bei gleichzeitiger Entstehung von anderen Gasen (Kohlensäure etc.) im Nitrometer nicht mehr der Fall ist, sowie dass die Anschaffungskosten für Nitrometer und Quecksilber nicht unbeträchtliche sind, veranlasste Hampe die Analyse von salpetersauren Salzen u. s. w. zu basiren auf deren Zerlegung mittelst concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber, vollständige Ueberführung der gebildeten Oxydationsproducte des Stickstoffs mittelst Sauerstoffs und Wasserstoffsuperoxyds in Salpetersäure und acidimetrische Bestimmung der letzteren. Zur Ausführung dient der

Fig. 64.

Fig. 65. (Schnitt E F)

Fig. 64—67 abgebildete Apparat. o m r ist ein gewöhnlicher Geissler'scher Kohlensäureapparat, an welchem man die äussere Glaswand des Hahnes bei c (Fig. 65) genau in der Mitte des Canales b rechtwinklig zu diesem an der einen Seite durchbohrt und das eine Ende des Hahngriffs so weit abgefeilt hat, dass eine Oeffnung entstanden ist, welche mittelst des inneren Hohlraumes mit der Oeffnung c, nicht aber mit b communicirt. n ist ein Medicinglas von etwa 500 cc Inhalt, das mit der Oeffnung nach unten in ein passendes Becherglas v schräg gestellt ist. Die Glasröhre f führt bis zur höchsten Stelle dieses Medicinglases. Der Kork k muss von vorzüglicher Qualität und aussen mit Siegellack überzogen sein. Der Kautschukschlauch g muss sehr dickwandig sein und eine vorzüglich gute Naht besitzen. Zur Ausführung einer Bestimmung

bringt man etwa 1 g Substanz durch den Tubulus l in das Gefäss m des völlig trocknen Apparates. Man schliesst l, befestigt die Röhre i

Fig. 66. mittelst des Korks k am Apparate, stellt den Hahn a so, (Schnitt C D) dass die Bohrung c mit m communicirt und verdrängt die

im Apparate befindliche Luft durch trocknen Sauerstoff. Inzwischen misst man in das Becherglas v mittelst einer Bürette so viel Wasserstoffsuperoxyd*) ab, dass die Menge desselben hinreichend ist, um den in der Probe enthaltenen Stickstoff aus der Form $N_2\Theta_3$ in $N_2\Theta_5$ überzuführen. v füllt man mit destillirtem Wasser.***) Man steckt nun an den Kautschukschlauch g ein Röhrchen und saugt, so dass das Wasserstoffsuperoxyd in die Medicinflasche n steigt und schliesst, sobald die Flüssigkeit die Spitze des Rohres f erreicht hat, den Quetschhahn. Nunmehr verbindet man g

Fig. 67. (Schnitt A B)

mit i und öffnet den Quetschhahn. Sobald jetzt nach n 250 cc Sauerstoff übergetreten sind (was durch eine entsprechend angebrachte Marke ersichtlich ist), unterbricht man durch eine geringe Drehung des Hahnes a den Sauerstoffstrom ohne jedoch m mit o in Verbindung zu setzen. Nachdem man in o 15 cc reine concentrirte Schwefelsäure gegossen, öffnet man den Quetschhahn, lässt

die Schwefelsäure aus o durch die Bohrung b vorsichtig nach m ab-

*) Das erforderliche Reagens wird bereitet, indem käufliche 3—4procentige Lösung zur Reinigung mit so viel schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt wird, dass eine kleine Probe beim Uebersättigen mit Ammoniak keinen rein weissen Niederschlag von Phosphat mehr gibt, sondern röthlich gefällt wird. Man versetzt nun vorsichtig mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und säuert das Filtrat ganz schwach mit äusserst verdünnter Schwefelsäure an. 1 l der so gereinigten Flüssigkeit reicht noch zu 25—30 Analysen aus. Man bestimmt nun in 50 cc nach dem Aufkochen genau die Acidität und in 25 cc durch Titriren mit Kaliumpermanganat in stark schwefelsaurer Lösung das Wasserstoffsuperoxyd. 1 g Substanz wird, selbst wenn reines Trinitroglycerin vorliegt, nur 30 cc eines 1½ procentigen Wasserstoffsuperoxydes erfordern.

**) Eine grössere Menge desselben muss, mit Phenolphthalein versetzt, durch den ersten Tropfen Natronlauge roth werden.

fließen und sperrt, ehe dies noch gänzlich geschehen ist, den Zufluss durch eine entsprechende Drehung von a wieder ab. Zur vollständigen Lösung eines Grammes erfordert Sprengöl etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, wenn man öfter umschüttelt, Salpeter oder Gelatine-Dynamit circa $1\frac{1}{2}$ Stunden, Schiesswolle aus Sprenggelatine 3 Stunden, Sprenggelatine etwa 12 Stunden. Ist völlige Lösung erfolgt, so füllt man das Gefäß o mit Quecksilber, lässt dieses zum Theil nach m abfließen, verschliesst o mit dem Glasstöpsel und schüttelt kräftig. Nach etwa $1-1\frac{1}{2}$ Stunden tritt lebhaft Gasentwicklung ein; bei häufigem Schütteln reicht jetzt etwa 1 Stunde aus zur Vollendung der Reaction. Bei Schiesswolle aus Gelatine dauert dieselbe länger und man muss, sobald die erste Periode der Entwicklung von Stickoxydgas vorüber ist, das Entwicklungsgefäß m schwach erwärmen. Sobald sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, führt man mittelst Durchleitens reiner, trockner Kohlensäure von a durch m und r alles Stickoxydgas in das Medicinglas n über, wo dessen Umwandlung in Salpetersäure erfolgt. Von Zeit zu Zeit unterbricht man den Kohlensäurestrom, um der Absorption der Kohlensäure in n genügende Zeit zu lassen. Durch mässiges Erwärmen der Gefässe m und r wird die Ueberführung vervollkommen. Schliesslich lässt man den Apparat bei geschlossenem Quetschhahn q über Nacht stehen, hebt alsdann das Medicinglas aus dem Becherglase, spült es wie die Röhren f und i nebst dem Gummischlauch g quantitativ in letzteres ab, kocht die etwa $\frac{3}{4}$ Liter betragende Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde lang zur Entfernung der Kohlensäure, lässt erkalten, versetzt mit 8 Tropfen Phenolphthalein-Lösung*) und titrirt mit Natronlauge bis zur eben eintretenden Rothfärbung. Zieht man von dem hierzu verbrauchten Volumen das zur Sättigung der Säure des Wasserstoffsuperoxydes erforderlich gewesene ab, so entspricht der Rest der Menge gebildeter Salpetersäure, beziehungsweise dem Stickstoffgehalte der Probe.

Die Bestimmung des Nitoglycerins**) in Sprengmitteln bewirkt H ampe durch Extraction derselben mit Hilfe weingeistfreien Aethers***) im Soxhlet'schen Extractionsapparat. Statt der sonst üblichen Papier-

*) 1 Th. Phenolphthalein, 30 Th. Alkohol.

**) Bezüglich weiterer Angaben über die Analyse der Sprengmittel vergleiche Philipp Hess, diese Zeitschrift 21, 449.

***) Zur Darstellung wird käuflicher Aether eine Zeit lang über gebranntem Marmor stehen gelassen, dann abdestillirt, das Destillat mit Natriumstückchen am Rückflusskühler erwärmt, bis sich keine Gasentwicklung mehr zeigt und schliesslich der Aether vom Natrium abdestillirt.

hülle wendet er jedoch ein unten verjüngtes und mit einem Asbest- oder Glaswollfilter versehenes Glasröhrchen an, welches leichter getrocknet und gewogen werden kann, als eine Papierhülle; dasselbe fasst bequem 10—12 g Gelatine oder Dynamit. Vor dem Hineinbringen muss die Substanz schon über Schwefelsäure getrocknet sein; die gefüllte, gewogene Röhre bringt man nochmals unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, wiegt wieder u. s. w. bis zum constanten Gewicht. 10 g Sprenggelatine erfordern etwa fünfständige, 10 g Gelatine-Dynamit dreistündige Extraction. Nach dem Verjagen des Aethers trocknet man sowohl den extrahirten Rückstand als auch das Nitroglycerin unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht. Das Gewicht des gewonnenen Nitroglycerins ist durch Verdunstung desselben stets etwas kleiner, als dem Gewichtsverlust der extrahirten Substanz entspricht.

Bestimmung der Schiesswolle. Sprenggelatine hinterlässt nach der Extraction des Nitroglycerins nur Schiesswolle, Gelatine-Dynamite dagegen geben einen Rückstand, der ausserdem noch Salpeter, Soda und Holzmehl enthält. Derselbe wird mit Wasser behandelt, das rückständige Gemisch von Cellulose und Schiesswolle bei 60° C. getrocknet, gewogen und jetzt die Schiesswolle durch Digestion etc. mit Aetheralkohol (1 Alkohol, 2 Aether) von der Cellulose getrennt. *) Letztere kann durch Auskochen mit Schwefelnatrium (nach Hess) auf einen Gehalt der in Aether unlöslichen Trinitrocellulose geprüft werden. In der wässrigen Lösung lassen sich Soda und Salpeter bestimmen. Die Extractionen mit Wasser und Aetheralkohol nimmt man am besten so vor, dass man den Rückstand aus dem unten mit Filter versehenen Extractionsrohre vorsichtig in ein Becherglas überführt ohne das Filter zu verletzen, hier mit dem Lösungsmittel einige Stunden stehen lässt und dann durch das ursprüngliche Glaswollfilter wieder abfiltrirt. Salpeter und Soda werden nach bekannten Methoden bestimmt; schliesslich wird im erhaltenen Holzmehl der Aschengehalt ermittelt.

Ueber Zusammensetzung und Analyse des Weldonschlammes sind den in dieser Zeitschrift (20, 136, 583) citirten Arbeiten noch Veröffentlichungen von John Pattinson, **) Laidler, ***) Glen-

*) In dem Gemenge von Cellulose und Schiesswolle lässt sich weder im Nitrometer noch nach Hampe's Methode der Stickstoffgehalt direct feststellen.

**) Chemical News 41, 179.

***) Chemical News 41, 180.