2. Natriumnitrat. Berechnet: 16,47 % N.

0,4682 g ergaben . . . . . 11,4 % N.

0,3777 g « . . . . . 8,39 % N.

3. Silbernitrat. Berechnet: 8,23 % N.

0,2343 g ergaben . . . . . 1,33 % N.

0,3558 g « . . . . . 1,20 % N.

Zahlreiche Abänderungen der Mischungsverhältnisse des oben erwähnten Gemenges, Zusatz von Zucker, Natriumthiosulfat etc. ergaben keine besseren Resultate, so dass wir Versuche mit anderen Stickstoffverbindungen unterliessen und die Methode, ebenso wie die Ruffle'sche und Tamm-Guyard'sche Methode, zum vorgeschlagenen Zwecke als unbrauchbar erklären müssen.

Eine leicht ausführbare Methode der Stickstoffbestimmung in Nitraten.

Von

Carl Arnold und Konrad Wedemeyer.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.)

Vor einigen Jahren hat Carl Arnold¹⁾ eine neue Stickstoffbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit beschrieben, nachdem von ihm die Unbrauchbarkeit der Tamm-Guyard'schen und Ruffle'schen Modification der Will-Varrentrapp'schen Methode für Nitrate etc. schon früher nachgewiesen worden war. Die von Arnold (l. c.) beschriebene Methode hat eine allgemeinere Anwendung nicht gefunden, jedenfalls in Folge der vielfachen Vorsichtsmaassregeln, welche dieselbe erfordert. Nachdem sich bei der von uns neuerdings geprüften, von E. Boyer vorgeschlagenen Methode der Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten ebenfalls deren Unbrauchbarkeit herausgestellt hatte, versuchten wir im Anschlusse an diese Versuche, eine weitere Modification der Arnold'schen Methode zu finden, welche eine rasche Ausführung der Bestimmung des Stickstoffs in Fällen, wo die Will-Varrentrapp'sche Methode nicht anwendbar ist, im Verbrennungsrohre zulässt. Zu den nachstehenden Versuchen wurden, sofern keine besondere Angabe gemacht ist, stets Verbrennungsröhren

---

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **24**, 450.

von 10—12 *mm* lichtigem Durchmesser und 45 *cm* Länge benutzt. Zum Auffangen des entwickelten Ammoniaks diente $\frac{1}{4}$ -Normalsalzsäure, zum Zurücktitriren $\frac{1}{4}$ -Normalammoniak, als Indicator Fluorescein, respective Lakmoid, auf welche die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff keinen Einfluss ausübt.

I. Versuche mit wechselnden Gemengen von Natronkalk, Natriumformiat und Magnesumpulver.

Es wurde bei Kaliumnitrat, Silbernitrat, Strychninnitrat stets bloss ein Drittel bis ein Viertel des berechneten Stickstoffs als Ammoniak gefunden.

II. Versuche mit wechselnden Gemengen von Natriumformiat und Natronkalk, sowie mit Natriumoxalat und Natronkalk.

Die Resultate waren wie bei I.

III. Versuche mit wechselnden Gemengen von Natronkalk, Natriumformiat, Natriumthiosulfat und Natriumoxalat.

Es wurde bei Kaliumnitrat, Baryumnitrat, Silbernitrat, Strychninnitrat und bei Nitrokörpern stets 1—2 % weniger Stickstoff gefunden, als der berechneten Menge entsprach.

IV. Versuche mit wechselnden Gemengen von Natronkalk, Natriumformiat und krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat.

Während bei allen vorhergehenden Versuchen, sowie bei der vorerwähnten Arnold'schen Methode, stets wasserfreies Natriumthiosulfat Verwendung fand, benutzten wir bei den nachstehenden Versuchen ein Gemenge von wasserfreiem und krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat, und zwar, nachdem die richtigen Mischungsverhältnisse gefunden waren, mit vorzüglichem Erfolge, wie aus den nachstehenden Belegen ersichtlich ist. Am günstigsten erwies sich ein Gemenge von gleichen Theilen Natriumformiat, Natronkalk und krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat mit 2 Theilen entwässertem Natriumthiosulfat. Die Verbrennungsröhren waren 45 *cm* lang und hinten auf 5 *cm* Länge mit einem Gemisch von 1 Theil Natriumformiat mit 9 Theilen Natronkalk beschickt, hierauf folgte die 25—28 *cm* lange Schicht des erst erwähnten Gemenges mit der zu untersuchenden Substanz und dann wieder eine 10 *cm* lange Schicht von Natronkalk und Natriumformiat. Sämmtliche Mischungen sind grob gepulvert und werden durch Aufklopfen der Röhre so eingefüllt, dass sie dieselbe vollkommen ohne Canal füllen. Das Gemenge von

Natronkalk und Natriumformiat hinterlässt nach dem Glühen eine poröse, die Röhre vollkommen ausfüllende Masse.

Nach dem Einlegen der Röhre in den Verbrennungsofen kann man sehr rasch die vorgelegte Schicht erhitzen und ohne jede Vorsichtsmaassregel die Verbrennung vornehmen. Man hat nur zu sorgen, dass die Gasentwicklung nicht zu stürmisch ist, sowie dass die zum Auffangen des gebildeten Ammoniaks vorgelegte Säure durch Einstellen des dieselbe enthaltenden Gefässes in kaltes Wasser gut abgekühlt wird. Nach beendeter Verbrennung erhitzt man die hinteren 5 cm und treibt so durch den sich entwickelnden Wasserstoff den Rest des Ammoniaks aus, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, dass das Erhitzen der ganzen Röhre erst dann unterbrochen werden darf, wenn kein Wassertropfen mehr überdestillirt. Die Verbrennung ist in 25—30 Minuten vollendet, fast eben so lange dauert es aber, bis der letzte Wassertropfen übergegangen ist. Das Destillat ist nur in seltenen Fällen etwas milchig getrübt; bei Versuchen, die vorgelegte Natronkalkformiatmischung durch Kupferblech, Bimsstein etc. zu ersetzen, wurde die directe Titrirung durch die grossen Mengen übersublimirten Schwefels unmöglich.

1. Strychninnitrat. Berechnet: 10,58 % N.

0,6981 g ergaben 0,07316 g N = 10,50 %

0,2751 g   «   0,02915 g N = 10,60 %

0,6086 g   «   0,06405 g N = 10,52 %

2. Kaliumnitrat. Berechnet: 13,86 % N.

0,6150 g ergaben 0,08505 g N = 13,83 % N.

0,4297 g   «   0,05898 g N = 13,75 % N.

3. Natriumnitrat. Berechnet: 16,47 % N.

0,2575 g ergaben 0,04255 g N = 16,47 %

4. Baryumnitrat. Berechnet: 10,73 % N.

0,4820 g ergaben 0,05163 g N = 10,71 %

5. Bleinitrat. Berechnet: 8,45 % N.

0,6263 g ergaben 0,0532 g N = 8,48 %

6. Mercuronitrat. Berechnet: 5 % N.

0,9503 g ergaben 0,04777 g N = 5,04 %

7. Ammoniumnitrat. Berechnet: 35 % N.

0,3427 g ergaben 0,12005 g N = 35,02 %

8. Silbernitrat. Berechnet: 8,23 % N.

0,720 g ergaben 0,05863 g N = 8,15 %

Wie aus den vorstehenden Versuchen zu ersehen ist, eignet sich die Methode zur Bestimmung von Nitraten in organischen und anorganischen Verbindungen. Nicht geeignet ist sie jedoch, im Gegensatz zu der früher von Arnold beschriebenen Methode, zur Analyse von Nitroverbindungen, Nitriten, sowie den Nitraten des Pyridins und Chinolins.

1. Silbernitrit. Berechnet: 9,09 % N.

0,5500 g ergaben 0,4515 g N = 8,2 %

0,2321 g   «   0,0186 g N = 8,0 %

2. Pyridin- und Chinolinnitrat.

Es konnte der Endpunkt durch Titriren nicht festgestellt werden, was nachweislich von unzersetzt überdestillirtem Pyridin und Chinolin herrührte.

3. Metadinitrobenzol. Berechnet: 16,66 % N.

0,4604 g ergaben 0,0637 g N = 14 % N.

0,5604 g   «   0,0877 g N = 15,7 % N.

Ueber die Wirkung des Eisen-Kupfer-Paares auf Nitrate und Nitrite in schwefelsaurer und chlorwasserstoffsaurer Lösung.

Von

Karl Ulsch.

(Chemisches Laboratorium der k. landwirthschaftlichen Centralschule Weihenstephan.)

Vor einiger Zeit habe ich für die Bestimmung der Salpetersäure eine gasvolumetrische Methode angegeben ¹⁾, welche auf dem von Fr. Schulze zuerst verwertheten und verallgemeinerten Princip des Wasserstoffdeficits ²⁾, ferner auf der von mir gemachten Wahrnehmung ³⁾ beruht, dass beim Erwärmen einer Nitratlösung mit Schwefelsäure und Eisenpulver auf Siedetemperatur alle Salpetersäure ausserordentlich rasch und vollständig zu Ammoniak reducirt werden kann.

Es wurde für dieses gasvolumetrische Verfahren verkupfertes Eisen in Anwendung gebracht, wie es beim Uebergiessen von überschüssigem Eisenpulver mit Kupfervitriollösung erhalten wird, um die nach dem

¹⁾ Diese Zeitschrift **30**, 175.

²⁾ Diese Zeitschrift **2**, 305.

³⁾ Chem. Centralbl. 1890, II, 926.