empfohlene Nachweis des Nickels mit Diazetyldioxim zugrunde liegt. Von Argentan werden 0,25 g, von Bronze oder Messing 2 g der Probe in einem $\frac{1}{2}$ l-Kolben in verdünnter Salpetersäure gelöst, die erkaltete Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Salzsäure schwach angesäuert und das Kupfer durch Zugeben von Zinn gefällt. Dann wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, zur Marke aufgefüllt und filtriert. Man versetzt nun mehrere Proben von je 20 ccm mit wechselnden Mengen einer Diazetyldioximlösung (1,582 g in 1500 ccm Alkohol gelöst und mit Wasser auf 2 l verdünnt, 1 ccm = 0,0002 g Ni), bis die zur Fällung des Nickels erforderliche Menge annähernd feststeht, und bestimmt sodann den genauen Endpunkt durch Tüpfeln auf Reagenzpapier, auf welchem sich an der Berührungsstelle beider Tropfen eine Rosafärbung bildet. Die verbrauchten ccm $\times$ 2 ergeben die Prozente Ni im Argentan, $\times$ 0,25 die Prozente Ni in Bronze oder Messing.

Zur Bestimmung des Nickels in Nickelstählen löst man 0,5 g der Probe in einem 1 l-Kolben in Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure, gibt nach dem Erkalten Ammoniak bis zur hellrothbraunen Trübung hinzu und versetzt mit neutralisierter Ammoniumazetatlösung und hierauf mit Natriumsuccinatlösung (2 g Natriumsuccinat auf 0,4 g Fe). Das Eisen wird nun durch leichtes Erwärmen gefällt, die Lösung nach dem Abkühlen aufgefüllt, filtriert und das Nickel in 20 ccm des Filtrats wie oben bestimmt. Die verbrauchten ccm $\times$ 2 ergeben Prozente Nickel.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner und A. Oswald.

1. Elementaranalyse.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in Kohle und Koks haben Oskar Simmersbach und Friedrich Sommer¹⁾ ausgearbeitet, da der nach dem abgeänderten Kjeldahl-Verfahren bestimmte Stickstoffgehalt der Kohle bis zu 55% und der des Koks bis zu 27% zu niedrig gefunden wurde; deshalb war auch der in der Kohle ermittelte Stickstoffgehalt nicht in Einklang zu bringen mit der Summe der festgestellten Stickstoffmengen im Koks, Teer, Cyan, Ammoniak und Gas.

Das Verfahren geht von dem alten Dumas'schen aus und beruht auf der Verbrennung von Kohle, beziehungsweise Koks im Heraeus-Ofen in inniger Mischung mit Kupferoxyd.

Etwa 1 g fein zerriebene Kohle oder Koks wird in einem Wiegeschiffchen genau abgewogen und in der Stahlreibschale mit der nötigen Menge ebenso fein gepulvertem und geglühtem Kupferoxyd innig gemischt.

¹⁾ Stahl und Eisen 35, 601 (1915).

Nach der Gleichung

sind auf 12 g Kohlenstoff 159,14 g Kupferoxyd zur vollständigen Verbrennung erforderlich, für 1 g Kohlenstoff also 13,26 g, die an sich auch für 1 g Koks oder Kohle ausreichen würden. Um aber einen genügenden Überschuss zu haben, nimmt man zweckmäßig das Doppelte, das heisst 26—27 g Kupferoxyd. Das gut verriebene Gemisch wird aus der Stahlreischale in eine flache Porzellanschale gebracht und über dieser in zwei glasierte Porzellanschiffchen quantitativ eingefüllt, welche man dann in das als Brennrohr dienende Porzellanrohr¹⁾ einschiebt, indem man auf der Aussenseite die Stellung der Schiffchen mit Fettstift markiert. Das Brennrohr ist weiter mit einer oxydierten Kupferdrahtnetzrolle, mit Kupferoxyd in Drahtform und mit einer etwa 120 mm langen Rolle aus metallischem Kupferdrahtnetz beschrift.

Die Anordnung geht aus Fig. 5 hervor.

Um die Luft aus dem Rohr zu entfernen, wird bei 1 ein Kohlensäurestrom durchgeleitet. Die Winkelhähne 12 und 13 stellt man so ein, dass die Luft aus dem Rohr 5 durch 3, 8, 12 und den Trichteraufsatz auf 13 zu entweichen vermag ($\frac{12}{\text{I}} - \frac{13}{\text{I}}$).

¹⁾ 1 m lang bei 5 cm lichter Weite und 2 mm Wandstärke.

Fig. 5.

Die Kalilauge (1 : 3) in 8 sinkt bis auf die Höhe des Spiegels 9, so dass der Gegendruck sich gering stellt und von dem Kipp'schen Apparat überwunden werden kann. Sobald die Luft völlig verdrängt ist, schaltet man den Ofen 7 ¹⁾ ein und bringt ihn auf 800 °, nicht höher, weil sonst das Porzellanrohr Kupferoxyd aufnimmt und brüchig wird ²⁾. Nun schliesst man Quetschhahn 1 und erwärmt gelinde das in 4 enthaltene Natriumbikarbonat. Das entstehende völlig reine Kohlendioxyd verdrängt die letzten Stickstoffreste, die aus dem Kipp'schen Apparat stammen. Nach einiger Zeit füllt man durch Zudrücken des Schlauches bei 3 und Heben des Gefässes 9 den Schiff'schen Apparat 8 mit Kalilauge (1 : 3), bis diese im Trichteraufsatz von 13 erscheint, und schliesst die Hähne 12 und 13 (—| —| —). Hat man sich nun überzeugt, dass das Rohr 5 nur mit reinem Kohlendioxyd gefüllt ist, so kann man Quetschhahn 2 schliessen und mit der eigentlichen Verbrennung beginnen. Man schaltet den Ofen 6 ein und stellt ihn so, dass er das erste Schiffchen zur Hälfte überragt; die Versuchsanordnung in diesem Zeitpunkt führt Figur 5 vor Augen ³⁾.

Sobald die Kohlendioxydbildung nachlässt, schiebt man den Ofen 6 mit den Asbestplatten 14 um 3 cm weiter nach rechts, so dass weitere Teile des Gemisches verbrennen können, und fährt so fort, bis alles verbrannt ist. Es vergehen hierbei etwa 1 ¹/₄ bis 1 ¹/₂ Stunden vom Beginn der Verbrennung an gerechnet. Nunmehr öffnet man Quetschhahn 2, erzeugt durch Anwärmen des Rohres 4 neue Mengen von Kohlendioxyd und spült dadurch die noch im Rohre befindlichen Stickstoffreste nach 8 hinüber.

Durch Schliessen des Quecksilberhahnes 3, durch geeignete Stellung der Hähne 12 und 13 und Heben und Senken der Gefässe 9 und 11 bringt man das Gas in die mit angesäuertem Wasser gefüllte Gasbürette 10 und schliesst es dort ab.

Da das Gas immer etwas Kohlenoxyd und Stickoxyd enthält, wird durch Zusatz von Sauerstoff das Stickoxyd zu Tetroxyd oxydiert und dieses durch Ammoniak beseitigt nach den Gleichungen:

Zu diesem Zwecke verbindet man mit Hilfe einer rechtwinkelig gebogenen Kapillare die Bürette mit einer Absorptionspipette nach Hempel, die mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllt ist, vertreibt die

¹⁾ Heizrohr 300 mm lang, 30 mm lichte Weite. — ²⁾ So lange noch Luft im Rohre 5 vorhanden ist, darf Ofen 7 nicht eingeschaltet werden, weil sich sonst die reduzierte Kupferspirale oxydieren würde. — ³⁾ Es muss hierbei darauf geachtet werden, dass die Kalilauge in 8 nicht über 3 in das Porzellanrohr aufsteigt. Um dies zu verhindern, kann man in den Flüssigkeitsabschluss unter 3 einige Tropfen Quecksilber einfüllen, doch geht es bei einiger Vorsicht auch ohne Quecksilber. — ⁴⁾ Der Zerfall des Ammoniumnitrits nach der Gleichung $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ tritt nur in konzentrierter Lösung beim Erwärmen ein.

Luft durch Emporblasen der Absorptionsflüssigkeit bis in den Trichter von 13 aus den Kapillaren und dem Hahn und führt das Gas in die Absorptionspipette ein. Nachdem man durch Schütteln die Absorption beschleunigt hat, führt man das Gas in die Bürette zurück und lässt die Kupferchlorürlösung bis an den unteren Rand des Hahnkükens nachströmen, so dass das Gas quantitativ in die Bürette zurückgelangt. In der gleichen Weise behandelt man das Gas in einer Pipette mit verdünnter Schwefelsäure und liest ab (Ablesung a). In einer zweiten Bürette hat man 2 bis 3 *cc* Sauerstoff abgemessen, die man durch Hinüber- und Herüberleiten mit dem Gase mischt, nachdem man aus den verbindenden Kapillaren durch geeignete Hahnstellung und Füllen des einen Trichteraufsatzes mit Wasser die Luft durch den anderen Trichteraufsatz ausgetrieben hat. Hierauf absorbiert man in der Kupferchlorür- und Schwefelsäurepipette das gebildete Stickstofftetroxyd und den überschüssigen Sauerstoff und liest ab (Ablesung b). Der wahre Stickstoff-

gehalt ist dann: $N = \frac{a + b}{2} \text{ ccm}$. Diese Zahl wird mit Hilfe von Barometerstand, Temperatur und Wasserdampfspannung auf Normalbedingungen

umgerechnet und der Stickstoffgehalt in Gewichtsprozenten auf die angewendete Kohlen- und Koks menge (vermindert um Asche und Wasser) bezogen. Die Stickstoffbestimmung dauert insgesamt etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden.

Die nach dem neuen Verfahren erzielten analytischen Resultate führen zu Folgerungen von weittragender Bedeutung.

Zunächst sind nicht nur die bisher in der Literatur angegebenen Stickstoffgehalte für Kohle und Koks zu niedrig, sondern es bedürfen auch die durch Differenz gefundenen Sauerstoffgehalte der Berichtigung, und davon hängen wiederum die Angaben über den disponiblen Wasserstoff ab. Nicht ohne Einfluss dürfte dies auf die Dulong'sche Formel zur Bestimmung des Heizwertes sein. Weiterhin werden auch die für die Steinkohlen- und Kokschemie wichtigen Beziehungen zwischen disponiblen Wasserstoff und Sauerstoff und der Backfähigkeit, der Koks ausbeute und Verwitterung der Steinkohle, sowie ihrer Teer- und Ammoniak ausbeute manche Umgestaltung erfahren.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Kenntnis einiger Formaldehydreaktionen veröffentlicht E. Salkowski¹⁾ eine Arbeit, in welcher er für die Reaktion nach Leach und Lithgoe²⁾ folgende Ausführung empfiehlt:

In etwa 8 *ccm* der zu prüfenden Flüssigkeit löst man etwas Wittepepton, fügt 3—4 Tropfen einer dreiprozentigen Eisenchloridlösung und etwa das halbe Volumen konzentrierte Salzsäure (D. 1,19) hinzu und erhitzt zum Sieden. Eine bald auftretende Violettfärbung, die allmäh-

¹⁾ Biochem. Ztschrft. 68, 337 (1915); durch Chem. Zentrbl. 86, I, 766 (1915). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 48, 710 (1909).