			Ferrocyankalium- Methode.	Gewichtsanalytische Bestimmung.
Reiches	Kupfererz	(Stufferz.)	6,94 pCt.	7,09 pCt.
Ordinäres	«	(Stufferz.)	3,06 «	3,18 «
«	«	(Bergkern.)	3,57 «	3,90 «
Armes	«	(Stufferz.)	3,90 «	3,80 «
Melirtes Erz		(Stufferz.)	10,19 «	9,98 «
«	«	(Bergkern.)	17,72 «	17,34 «
«	«	(Gräupel.)	12,64 «	12,94 «
Bleierze		(Stufferz.)	22,70 «	22,92 «
«		(Waschkern.)	20,01 «	20,31 «
«		(Gräupel.)	19,77 „	19,28 «
«		(Schlich.)	17,35 «	17,74 «

Ich glaube, dass die Titration mit Ferrocyankalium manche Vorzüge vor den bis jetzt bekannten maassanalytischen Methoden hat. Sie bietet, was Schnelligkeit und Genauigkeit anbetrifft, manche Bequemlichkeit für den, der des Tags 10—15 Bestimmungen ausführen soll, und wenn man bei allen Nachtheilen mit denen die Schwefelnatrium-Methode schon behaftet ist noch bedenkt, wie lästig die Darstellung der Schwefelnatriumlösung, so greift man jedenfalls lieber zum Ferrocyankalium, das als chemisch reine Handelswaare aus einer jeden chemischen Fabrik leicht zu beziehen ist.

Eine Modification des Knop'schen Azotometers.

Von

Dr. Paul Wagner.

Die volumetrische Stickstoffbestimmung unter Anwendung des von Professor Knop construirten Azotometers ist wegen ihrer bequemen Ausführung nicht nur, sondern auch wegen ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit eine der vorzüglichsten analytischen Methoden.

Gelegentlich einer Arbeit über Bodenabsorption wurde ich veranlasst, die Brauchbarkeit des Knop'schen Azotometers unter Berücksichtigung der von Dietrich*) gegebenen Bemerkungen sorgfältig zu prüfen und

*) Siehe diese Zeitschrift 5, 36.

fand dabei, dass einige Modificationen in Konstruktion und Gebrauch des Apparates zur Vervollkommnung desselben vorzunehmen waren.

Die von mir angebrachten Aenderungen, deren Zweckmässigkeit ich durch längeren Gebrauch des Apparates und an einer sehr grossen Reihe von Untersuchungen genügend erprobt habe, theile ich nachstehend mit.

Als bekannt setze ich die frühere Konstruktion und die Prüfung des Knop'schen Azotometers voraus, verweise eventuell auf die betreffende Abhandlung von Prof. Knop^{*)} und eine Abbildung des Apparates in Fresenius' Anleitung zur quant. Analyse 5. Aufl. S. 877.

Knop wandte zuerst bromirte Javelle'sche Lauge als Zersetzungsflüssigkeit an, fand aber, dass diese Lösung nur bei Entwicklung von 10—25 CC. Stickstoff brauchbar war, nicht aber, wenn grössere Mengen von Ammoniak zersetzt werden sollen und hat für den letzteren Fall eine Lösung von unterbromigsaurem Baryt oder unterbromigsaurem Natron vorgeschlagen. Ich habe gefunden, dass die letztere Flüssigkeit, die nach Knop'scher Vorschrift dargestellte Lösung von unterbromigsaurem Natron, in allen Fällen die besten Resultate liefert. Die Zersetzung des Ammoniaks geht bei Anwendung dieser Lösung schnell und vollständig von Statten, während die bromirte Javelle'sche Lauge nur so weit zufriedenstellende Resultate liefert, als das in ihr enthaltene Brom hinreicht, um die Zersetzung zu bewirken.

Der in der Zersetzungsflüssigkeit gelöst bleibende Theil Stickstoff ist von Knop nicht in Rechnung gebracht worden, da, wie Knop angibt, der hieraus entspringende Fehler nur gering sei, und auch bei grösserer Verdünnung der Lauge (welche in concentrirtem Zustande keinen Stickstoff zurückhält) nur unerheblich zunehme. Entwickele man 15—50 CC. Stickstoff, so könne man mit ein und demselben Quantum Lauge 6—7 Bestimmungen hintereinander machen und prüfen, ob bei der ersten ein Fehler durch Absorption eingetreten sei oder nicht. Ich habe dies vielfach geprüft und stets eine mit der Verdünnung proportionale und nicht unerhebliche Zunahme dieses Fehlers gefunden.

Folgende zwei Versuchsreihen mögen als Beispiele dienen:

I.

4,005 Grm. salpetersaures Ammoniak wurden in Wasser gelöst und auf 500 CC. verdünnt. 20 CC. dieser Lösung wurden jedesmal durch

^{*)} Diese Zeitschrift 9, 225 und Chem. Centralbl. 1860, 244.

200 CC. Bromlauge zersetzt, indem zum ersten Versuch die unverdünnte, zum zweiten die beim ersten gebrauchte, zum dritten die beim zweiten Versuch gebrauchte Bromlauge u. s. w. angewendet wurde.

1) 20 CC. ergaben 24,0 CC. Stickstoff.

Lufttemperatur 16° C. Barometerstand 758^{mm}

1 CC. = 1,16282 Mgr.

$24,0 \times 1,16282 = 27,91$ Mgr., hieraus Procent 17,42.

Rechnung 28,03 « « « 17,50.

2) 20 CC. ergaben 23,7 CC. Stickstoff.

Lufttemperatur 16° C. Barometerstand 758^{mm}

1 CC. = 1,16282 Mgr.

$23,7 \times 1,16282 = 27,56$ Mgr., hieraus Procent 17,20.

Rechnung 28,03 « « « 17,50.

3) 20 CC. ergaben 23,6 CC. Stickstoff.

Lufttemperatur 16° C. Barometerstand 758^{mm}

1 CC. = 1,16282 Mgr.

$23,6 \times 1,16282 = 27,43$ Mgr., hieraus Procent 17,11.

Rechnung 28,03 « « « 17,50.

4) 20 CC. ergaben 23,6 CC. Stickstoff.

Lufttemperatur 17° C. Barometerstand 758^{mm}

1 CC. = 1,15741 Mgr.

$23,6 \times 1,15741 = 27,31$ Mgr., hieraus Procent 17,04.

Rechnung 28,03 « « « 17,50.

5) 20 CC. ergaben 23,6 CC. Stickstoff.

Lufttemperatur 17° C. Barometerstand 758^{mm}

1 CC. = 1,15741 Mgr.

$23,6 \times 1,15741 = 27,31$ Mgr., hieraus Procent 17,04.

Rechnung 28,03 « « « 17,50.

6) 20 CC. ergaben 23,4 CC. Stickstoff.

Lufttemperatur 17° C. Barometerstand 758^{mm}

1 CC. = 1,15741 Mgr.

$23,4 \times 1,15741 = 27,08$ Mgr., hieraus Procent 16,90.

Rechnung 28,03 « « « 17,50.

II.

4,510 Grm. Chlorammonium wurden in Wasser gelöst, auf 500 CC. verdünnt und in derselben Weise wie bei I. die folgenden Versuche damit angestellt:

- 1) 20 CC. ergaben 40,5 CC. Stickstoff.
 Lufttemperatur 15° C. Barometerstand 754^{mm}.
 1 CC. = 1,16187 Mgr.
 $40,5 \times 1,16187 = 47,06$ Mgr., hieraus Procent 26,086.
 Rechnung 47,24 « « « 26,186.
- 2) 20 CC. ergaben 40,1 CC. Stickstoff.
 Lufttemperatur 15° C. Barometerstand 754^{mm}.
 1 CC. = 1,16187 Mgr.
 $40,1 \times 1,16187 = 46,59$ Mgr., hieraus Procent 25,826.
 Rechnung 47,24 « « « 26,186.
- 3) 20 CC. ergaben 39,9 CC. Stickstoff.
 Lufttemperatur 15° C. Barometerstand 754^{mm}.
 1 CC. = 1,16187 Mgr.
 $39,9 \times 1,16187 = 46,36$ Mgr., hieraus Procent 25,698.
 Rechnung 47,24 « « « 26,168.
- 4) 20 CC. ergaben 39,9 CC. Stickstoff.
 Lufttemperatur 15° C. Barometerstand 754^{mm}.
 1 CC. = 1,16187 Mgr.
 $39,9 \times 1,16187 = 46,36$ Mgr., hieraus Procent 25,698.
 Rechnung 47,24 « « « 26,186.
- 5) 20 CC. ergaben 39,8 CC. Stickstoff.
 Lufttemperatur 16° C. Barometerstand 754^{mm}.
 1 CC. = 1,15657 Mgr.
 $39,8 \times 1,15657 = 46,03$ Mgr., hieraus Procent 25,515.
 Rechnung 47,24 « « « 26,186.
- 6) 20 CC. ergaben 39,8 CC. Stickstoff.
 Lufttemperatur 16° C. Barometerstand 754^{mm}.
 1 CC. = 1,15657 Mgr.
 $39,8 \times 1,15657 = 46,03$ Mgr., hieraus Procent 25,515.
 Rechnung 47,24 « « « 26,186.

Die Versuche zeigen, dass in der von 200 CC. auf nur 220 CC. verdünnten Lauge eine sehr geringe, in den meisten Fällen zu vernachlässigende Absorption von Stickstoff stattfindet; sie ergeben aber weiter, dass ein mehrmaliger Gebrauch derselben Zersetzungsflüssigkeit nicht geschehen darf, da bei weiterer Verdünnung der Lauge eine nicht unerhebliche Absorption von Stickstoff stattfindet.

Demnach würde man also für jede einzelne Bestimmung 200 CC.

conc. Bromlauge anwenden müssen, falls man die durch Stickstoffabsorption nöthig werdende Correction vermeiden wollte.

Da nun aber eine weit geringere Menge der conc. Bromlauge zur Zersetzung vollkommen ausreicht, indem 50 CC. Lauge 200 Milligrm. Stickstoff entsprechen, die Anwendung eines so grossen Ueberschusses der Zersetzungsflüssigkeit ausserdem mancherlei Nachtheile, wie namentlich die unzweckmässige Grösse des Zersetzungsgefässes, die langsamere Abkühlung der beim Zersetzungsprocesse erwärmten Flüssigkeit, ferner auch einen bedeutenden Verbrauch an Brom herbeiführt, so empfiehlt es sich, eine kleinere Quantität der Lauge anzuwenden und für den absorbirten Stickstoff eine Correction anzubringen.

E. Dietrich hat ebenfalls auf den durch Stickstoffabsorption entstehenden Fehler aufmerksam gemacht und hat vorgeschlagen, anstatt 200 CC. der Bromlauge nur 50 CC. zu jedem Versuch zu nehmen und den in der verdünnten Lauge gelöst bleibenden Stickstoff in Anrechnung zu bringen. Diesem Vorschlage stimme ich vollkommen bei. Ich habe auf diese Weise stets übereinstimmende und richtige Resultate erhalten. Auch die Dietrich'sche Tabelle*) für die Absorption des Stickgases habe ich für die Lösung von unterbromigsaurem Natron, obgleich sie von Dietrich für bromirte Javelle'sche Lauge berechnet war, richtig gefunden, was nicht befremden kann, da das spec. Gewicht beider Laugen ein gleiches ist.

Die Grösse des Zersetzungsgefässes soll nach Knop der Menge des zu entwickelnden Stickgases ungefähr angepasst sein, d. h. wenn z. B. nur 3—5 CC. Stickstoff zu entwickeln sind, so soll das Entwicklungsgefäss ungefähr 50 CC. fassen, bei 10—12 CC. Stickstoff 200—250 CC., bei 25—80 CC. Stickstoff 300—400 CC., damit der im Entwicklungsgefäss bleibende Luftraum ein möglichst kleiner werde, indem durch die Erwärmung der Flüssigkeit und Luft sonst ein zu grosser Fehler entstehen könne.

Diese Raumbeschränkung halte ich für unnöthig, ich nehme stets dasselbe Entwicklungsgefäss und lasse bedeutend mehr Raum (circa 100 CC.), bringe aber die bei der Zersetzung gestiegene Temperatur des Entwicklungsgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser genau auf denselben Temperaturgrad, den sie vor der Entwicklung hatte und lese das Volumen des Stickstoffes erst nach vollständig geschehener Abkühlung

*) Diese Zeitschrift 5, 40.

ab. Damit die Temperatur des Kühlwassers während der Dauer eines Versuches möglichst constant bleibe, empfiehlt es sich, ein recht grosses Kühlgefäss mit schlecht leitenden Wandungen anzuwenden und nicht allzugrosse Differenzen zwischen der Temperatur der Zimmerluft und der des Kühlwassers bestehen zu lassen.

Als Gefäss zur Aufnahme der zu zersetzenden Ammoniakflüssigkeit wendet Knop ein kleines cylindrisches Gefäss mit aufgeschliffener Glasplatte an, welches, nachdem es gefüllt und mit der Glasplatte verschlossen ist, umgekehrt und in einer Bindfadenschlinge hängend, in das die Bromlauge enthaltende Zersetzungsgefäss gelassen wird. Beim Schütteln löst sich die Glasplatte ab und eine Vermischung der Flüssigkeiten findet statt. Bei nicht flüchtigen Stickstoffverbindungen wendet Knop ein Zersetzungsgefäss mit verticaler Scheidewand an. Da man es aber in den allermeisten Fällen mit gebundenem Ammoniak zu thun hat, so erscheint die Anwendung eines durch ein Glasplättchen verschlossenen Cylinderchens nur in Ausnahmefällen als zweckmässig und ziehe ich dem Gebrauche einer solchen sehr unbequem zu handhabenden Vorrichtung, welche auch ein kräftiges Schütteln nicht gestattet, die auf folgende Weise herzustellende und durch die Abbildung Tafel V weiter verdeutlichte Einrichtung vor.

Ein kleiner 20 CC. fassender, 7,5^{cm} hoher mit einem Ausguss versehener Cylinder wird in die Mitte des Zersetzungsgefässes gestellt, mit Gyps eingegossen und die in der Wärme getrocknete Gypsoberfläche mit einer dünnen Schicht Paraffin übergossen.

In diesen festgegossenen Cylinder wird die zu zersetzende Flüssigkeit, in den äusseren weiteren Raum des Zersetzungsgefässes die Bromlauge gebracht. Die Operationen des Eingiessens, Schüttelns und Reinigens sind bei dieser Vorrichtung ausserordentlich bequem und sie gewährt den weiteren Vorthail, dass eine successive Vermischung beider Flüssigkeiten geschehen kann, wodurch einer stürmischen Entwicklung, bei welcher unzersetztes Ammoniak mit fortgerissen werden kann, vorgebeugt wird.

Die weitere Construction des Apparates ersieht man aus der Abbildung, zu welcher nur noch folgendes kurz bemerkt sei.

Der Hohlraum des Entwicklungsgefässes A beträgt (incl. dem des eingegossenen Cylinders) ungefähr 160 CC. Der Hals des Gefässes ist auf seiner Innenfläche mit Hilfe einer groben Feile möglichst rauh gemacht, damit jede Möglichkeit einer Verschiebung des fest und tief ein-

zudrückenden Kautschukstopfens genommen werde. Um das Entwicklungsgefäß zu beschweren, damit es unter Wasser fest stehe, bringt man, bevor der kleine Cylinder eingegypst wird, einige Stücke Blei auf den Boden des Gefäßes.

Der Cylinder B ist bis nahe unter dem Korke mit Wasser gefüllt, welches, um Trübung und Pilzbildung darin zu verhindern, etwas Quecksilberchlorid enthält. c ist eine in wirkliche Cubikcentimeter (mit $\frac{1}{10}$ Theilung) getheilte Bürette, d. h. 1 Cubikcentimeter derselben muss dem Volumen eines Grammes Wasser von 4° C. und nicht wie bei den gewöhnlichen Büretten von 17,5° C. entsprechen. *)

Die communicirenden Röhren c und d, sowie das Gefäß h enthalten destillirtes Wasser, welches man, um den Stand der Flüssigkeit augenfälliger zu machen, mit etwas einer Anilinfarbe schwach violett färben kann. e ist ein Kautschukschlauch von geringer Weite und möglichst dicker Wandung.

Der Hergang der azotometrischen Stickstoffbestimmung ist nun der folgende:

In den festgegossenen kleinen Cylinder des Zersetzungsgefäßes werden 10 — 15 CC. der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittelst eingesetztem Trichter 50 CC. Bromlauge (nach unten angegebener Vorschrift bereitet) in den weiteren Raum des Entwicklungsgefäßes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingesetzt ist, wird das Gefäß in einen Behälter mit kaltem Wasser (mindestens 3—4 Liter enthaltend) so tief eingesetzt, dass der Kautschukstopfen noch unter Wasser zu stehen kommt. Der Glashahn f wird darauf etwas gelöst, die Röhren c und d durch Zusammendrücken des Kautschukballes i unter gleichzeitigem Oeffnen des Quetschhahnes g mit Wasser gefüllt und durch Ablassen bei g der Wasserspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 5 Minuten wird der Glashahn f wieder fest eingedrückt, doch so, dass die im Gefäße A eingeschlossene Luft mit c in Communication bleibt. Man wartet 5 Minuten und beobachtet ob der Wasserspiegel in c gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn f nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Wasserspiegel auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwicklungsgefäß mit seinem Inhalt die Temperatur des umgebenden kalten Wassers

*) Fehlt eine solche Bürette, so kann man auch eine Correction anwenden, da die Differenz auf 100 CC. nur 0,12 CC. beträgt.

angenommen. Man lässt nun durch Oeffnen des Quetschhahns g etwa 30 — 40 CC. Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwicklungsgefäss aus dem Wasser, neigt es, so dass von der zu zersetzenden Flüssigkeit ein kleiner Theil ausfliesst, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, und wiederholt dies, bis der grösste Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schliesst man den Glashahn f, schüttelt kräftig um, öffnet, um den freigesetzten Stickstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahnes der Wasserspiegel in c nicht mehr sinkt, (ein dreimaliges kräftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend), und stellt das Entwicklungsgefäss wieder in das Kühlwasser. Nach 15 Minuten hat das Entwicklungsgefäss mit seinem Inhalte wieder die frühere Temperatur (d. h. die des Kühlwassers) angenommen, während das in c eingetretene Stickgas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des umgebenden Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei g der Flüssigkeitsstand in c und d gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolum abgelesen, ferner die Temperatur des im Cylinder B enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt, und unter Benutzung der Dietrich'schen Correctionstabellen, welche aus dem 5. Jahrgang dieser Zeitschrift Seite 38—40 hier nochmals auf Tafel VI abgedruckt sind, das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

Bereitung der Bromlauge.

100 Grm. Aetznatron werden in Wasser gelöst und auf 1250 CC. verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser möglichst stark gekühlte Lauge wird mit 25 CC. Brom versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Vor Licht geschützt und gut verschlossen muss die Bromlauge aufbewahrt werden.

Analytische Belege.

I. 10,613 Grm. Chlorammonium wurden in Wasser gelöst und auf 600 CC. verdünnt.

1) 10 CC. entwickelten 38,0 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,98 « «

Totalvolum: 38,98 CC.

Temperatur 12° C., Barometerstand 758^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,18394 Mgr.

38,98 × 1,18394 = 46,15 Mgr., hieraus Proc. 26,090,

Rechnung = 46,32 « « « 26,188.

- 2) 10 CC. entwickelten 38,0 CC. Stickstoff,
 davon blieben absorhirt 0,98 « «

Totalvolum: 38,98 CC.

Temperatur und Barometerstand wie bei 1, also genau das gleiche Resultat.

II. 5,424 Grm. Chlorammonium wurden in Wasser gelöst und auf 500 CC. verdünnt.

- 1) 15 CC. entwickelten 36,3 CC. Stickstoff,
 davon blieben absorhirt 0,93 « «

Totalvolum: 37,23 CC.

Temperatur 17,5⁰ C., Barometerstand 750^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,14225 Mgr.

37,23 × 1,14225 = 42,52 Mgr., hieraus Procente 26,130.

Rechnung = 42,61 « « « 26,187.

- 2) 15 CC. entwickelten 36,2 CC. Stickstoff,
 davon blieben absorhirt 0,93 « «

Totalvolum: 37,13 CC.

Temperatur 17⁰ C., Barometerstand 750^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,14496 Mgr.

37,13 × 1,14496 = 42,51 Mgr., hieraus Procente 26,125,

Rechnung = 42,61 « « « 20,187.

- 3) 15 CC. entwickelten 36,3 CC. Stickstoff,
 davon blieben absorhirt 0,93 « «

Totalvolum: 37,23 CC.

Temperatur 17,5⁰ C., Barometerstand 750^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,14225 Mgr.

37,23 × 1,14225 = 42,52 Mgr., hieraus Procente 26,130.

Rechnung = 42,61 « « « 26,187.

III. 10,0 Grm. Chlorammonium wurden in Wasser gelöst und auf 500 CC. verdünnt.

- 1) 10 CC. entwickelten 44,3 CC. Stickstoff,
 davon blieben absorhirt 1,13 « «

Totalvolum: 45,43 CC.

Temperatur 15⁰ C., Barometerstand 748^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,15247 Mgr.

45,43 × 1,15247 = 52,36 Mgr., hieraus Procente 26,178,

Rechnung = 52,37 « « « 26,188.

- 2) 10 CC. entwickelten 44,4 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 1,13 « «

Totalvolum: 45,53 CC.

Temperatur 15° C., Barometerstand 748^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,15247 Mgr.

45,53 × 1,15247 = 52,47 Mgr., hieraus Procente 26,235.

Rechnung = 52,37 « « « 26,188.

- 3) 10 CC. entwickelten 44,4 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 1,13 « «

Totalvolum: 45,53 CC.

Temperatur und Barometerstand wie bei 2.

IV. 8,01 Grm. salpetersaures Ammoniak wurden in Wasser gelöst
und auf 500 CC. verdünnt.

- 1) 10 CC. entwickelten 23,6 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,63 « «

Totalvolum: 24,23 CC.

Temperatur 17° C., Barometerstand 756^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,15429 Mgr.

24,23 × 1,15429 = 27,97 Mgr., hieraus Procente 17,459.

Rechnung = 28,03 « « « 17,500.

- 2) 15 CC. entwickelten 35,5 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,92 « «

Totalvolum: 36,42 CC.

Temperatur 17° C., Barometerstand 756^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,15429 Mgr.

36,42 × 1,15429 = 42,04 Mgr., hieraus Procente 17,494.

Rechnung = 42,05 « « « 17,500.

V. 10,012 Grm. schwefelsaures Ammoniak wurden in Wasser gelöst
und auf 500 CC. verdünnt.

- 1) 10 CC. entwickelten 35,6 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,93 « «

Totalvolum: 36,53 CC.

Temperatur 15° C., Barometerstand 754^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,16187 Mgr.

36,53 × 1,16187 = 42,44 Mgr., hieraus Procente 21,194.

Rechnung = 42,475 « « « 21,212.

- 2) 10 CC. entwickelten 35,8 CC. Stickstoff,
 davon blieben absorbirt 0,93 « «

Totalvolum: 36,73 CC.

Temperatur 16^0 C., Barometerstand 754^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,15657 Mgr.

$36,73 \times 1,15657 = 42,48$ Mgr., hieraus Procente 21,214.

Rechnung = 42,475 « « « 21,212.

- 3) 10 CC. entwickelten 35,7 CC. Stickstoff,
 davon blieben absorbirt 0,93 « «

Totalvolum: 36,63 CC.

Temperatur 16^0 C., Barometerstand 754^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,15657 Mgr.

$36,63 \times 1,15657 = 42,36$ Mgr., hieraus Procente 21,154.

Rechnung = 42,475 « « « 21,212.

Die Resultate der azotometrischen Bestimmungen fallen fast absolut genau aus, wie dies schon von Dietrich gezeigt worden ist. Die Ausführung der Bestimmungen ist zugleich so ausserordentlich einfach und schnell, dass diese Methode in der That kaum etwas zu wünschen übrig lässt.

Für agriculturchemische Zwecke hat der Azotometer einen ganz besonderen Werth. Bei der Untersuchung der Ammoniak-Düngemittel z. B. leistet dasselbe vortreffliche Dienste, indem einfach die Lösung des Ammoniaksalzes oder der wässerige Auszug des Düngemittels in das Zersetzungsgefäss gebracht wird, und innerhalb kurzer Zeit mehrere Controlbestimmungen ausgeführt werden können.

Selbstverständlich lässt sich auf diese Weise nur der in Form von Ammoniak vorhandene Stickstoff bestimmen. Sobald der in den Düngemitteln enthaltene Stickstoff nur zum Theil aus Ammoniaksalzen besteht, müssen andere Methoden angewendet werden, um den Gehalt an Gesamt-Stickstoff festzustellen. In Rücksicht auf den ungleichen Düngewerth der verschiedenen Stickstoffverbindungen bleibt es jedoch immerhin von grossem Werth, in solchen Düngemitteln den in Ammoniakform vorhandenen Stickstoff auf leichte Weise für sich bestimmen zu können.

Hat man es endlich mit Substanzen zu thun, welche bei der Verbrennung mit Natronkalk die vorgelegte Säure sehr dunkel färben, so empfiehlt es sich, die Varrentrapp-Will'sche Methode mit der

azotometrischen Stickstoffbestimmung zu combiniren. Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Handlung Ehrhardt & Metzger in Darmstadt den oben beschriebenen Apparat anfertigen lassen und zum Verkauf vorrätig halten wird.

Ueber selenigsaure Magnesia.

Von

Prof. Dr. Hilger.

Bezugnehmend auf meine Mittheilungen in Jahrgang XIII. Heft 2. dieser Zeitschrift theile ich nachstehend Näheres über die Constitutionsverhältnisse jener Fällung mit, welche entsteht, wenn Lösungen seleniger Säure mit Chlormagnesium und Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium versetzt werden. Die krystallinische Fällung, welche stets nach längerem Stehen sich erst vollständig bildet, enthält, wie früher erwähnt: Selenige Säure, Magnesium und Ammoniak, letzteres jedoch in stets wechselnden Mengen, nie fehlend, auch wenn wiederholt ausgewaschen wurde.

Herr Dr. v. Gerichten hat die quantitative Bestimmung ausgeführt und es resultirten folgende Verhältnisse:

	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	auf $\text{SeO}_3 \text{ Mg} + 7 \text{ H}_2\text{O}$.
SeO_2 . .	40,60	40,76	40,28
MgO . .	13,91	14,41	14,38
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$.	—	0,46	—
H_2O . .	—	—	45,32

Im ersten Falle wurde SeO_2 als Se bestimmt, im zweiten aus SeS_2 berechnet.

Die vorliegenden Zahlen berechtigen unbedingt zur Formel

ohne Ammoniakgehalt, der sicher nur mechanisch eingeschlossen ist.

Berzelius beschrieb schon früher eine selenigsaure Magnesia mit $3 \text{ H}_2\text{O}$, durch Neutralisation von seleniger Säure mit kohlensaurer Magnesia erhalten.

Die krystallinische Beschaffenheit dieser Verbindung zeigte sich, wie bereits erwähnt, stets in Uebereinstimmung mit der phosphorsauren