

färbte dunkle Roth; das helle Roth (Rosa) zeigte keinen Unterschied in der Schönheit der Färbung. Es muss übrigens darauf hingewiesen werden, dass die Unterscheidung feiner Nüancen in der Färbung bei Garn unbedingt viel schwerer als bei Zeug ist, was wohl von der optischen Wirkung der Garnfäden auf einander herkommt, die bei glattem Zeug nicht so stark eintreten kann.

Zusammenfassung der Resultate.

Ein Thonerdesulfat, welches in der Türkischrothfärberei Anwendung findet, soll nicht mehr als 0,001 Proc. Gesamt-Fe enthalten. Ein eisenfreieres Product herzustellen, hat keinen Zweck, da bis zu dem genannten Eisengehalte der Einfluss auf die Färbung ganz gering ist. Dagegen ist, wenn diese zulässige Grenze überschritten ist, schon ein ganz minimaler Mehrgehalt an Eisensalzen von entschieden schädlichem Einfluss.

Es kommt hierbei nicht allein auf den Gesamteisengehalt an, sondern auch auf die Oxydationsstufe, in der die Eisenverbindungen vertreten sind. Eisenoxydulsalze schaden weniger als Oxydsalze. Ein Zinkgehalt, den übrigens die Handelsthonerden nur selten aufweisen, übt einen schädlichen Einfluss auf die Färbung aus. Bei der Wahl einer schwefelsauren Thonerde wird man daher am besten immer die eisenärmste, zinkfreie nehmen.

II. Zeugdruck. Die diesbezüglichen Versuche wurden in der Druckerei von Cunz, Wettler und Forrer in Blumenegg bei Rorschach angestellt. Aus den Thonerdesulfaten I, V, VI, VIII, X, XIII wurden essigsäure Mordants hergestellt und damit Dampfalizarinroth und Rosa gedruckt. Die Farbenmischungen wurden folgendermaassen zusammengesetzt:

Roth.
190 g Alizarin bl.
50 - - Ct. 1.
50 - essigsaurer Kalk
 $\frac{1}{2}$ l Gummiwasser
 $\frac{1}{32}$ - Essigsäure
 $\frac{5}{32}$ - Mordant 6°.

Rosa.
10 g Alizarin bl.
5 - essigsaurer Kalk
 $\frac{1}{8}$ l Weingeist
 $\frac{1}{2}$ - Gummiwasser
 $\frac{1}{4}$ - Wasser
 $\frac{1}{32}$ - Mordant 6° B.

Trotz des verschiedenen Eisengehaltes der angewendeten Mordants fielen die einzelnen Färbungen beim Roth und Rosa gleich aus. Ein Eisengehalt bis zu 0,00524

Proc. Gesamt-Fe (Thonerdesulfat No. XIII) übt demnach keinen schädlichen Einfluss auf die Reinheit der Färbung aus. Einen höheren Eisengehalt dürfte eine als Färbewaare in den Handel kommende schwefelsaure Thonerde wohl kaum aufweisen.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit Thonerdesulfaten angestellt, bei denen der Eisengehalt künstlich bis auf 1 Proc. Gesamt-Fe hinaufgedrückt wurde. Aber selbst eine Thonerde mit diesem abnorm hohen Eisengehalt zeigte keinen schädlichen Einfluss der Eisensalze auf die Färbung bei der Druckwaare.

Dieses unvermuthete Resultat mag vielleicht darin seine Erklärung finden, dass beim Zeugdruck im Vergleich zur Türkischrothfärberei nur ganz geringe Mengen Mordants auf die Faser kommen und deshalb die Eisensalze bei der minimalen vorhandenen Menge die Färbung nicht beeinflussen.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch einige (6) Versuche mit Kreuzbeergelb gemacht wurden, welches als die gegen Eisen empfindlichste aller Druckfarben gilt. Bei Druckproben mit Thonerdesulfaten vom geringsten und höchsten Eisengehalte (innerhalb der bei unseren Versuchen vorhandenen Grenzen) wurde nicht der mindeste Unterschied in der Nüance des Gelb gefunden. Man muss daraus schliessen, dass ein Eisengehalt des Thonerdesulfates bis zu 0,005 Proc. auch für den Kattundruck nicht in Betracht kommt. Höherer Eisengehalt würde vermuthlich schaden; einen Grenzwert für denselben konnten die Versuche nicht zeigen, da keine der uns vorliegenden Handelssulfate so viel Eisen enthielt.

Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums Zurich.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose.

Von

Duschan Stanojewitsch,
kgl. serbischem Ingenieur/Leutnant.

Für die Stickstoffbestimmung in Nitrocellulosen hat Horn¹⁾ eine besondere Form des Nitrometers empfohlen, welche jedoch von der von Lunge selbst schon früher angegebenen Modification seines Instrumentes nur unerheblich abweicht²⁾ und insbesondere an dem Übelstand leidet, dass Körner, Blätt-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1892, 200 u. 358.

²⁾ Das. 1892, 261. Chem. Industrie 1886, 273. Lunge u. Marchlewski, d. Z. 1891, 229 u. 412.

chen u. dgl. fein gemahlen werden müssen, bevor sie in das Zersetzungsgefäß eingeführt werden können. Sehr viel vortheilhafter ist es, die Zersetzung in dem Lunge'schen Anhänggefäßchen vorzunehmen und das entwickelte Stickoxyd nachträglich in das Messrohr des Volumeters überzuführen. Doch lässt das Verfahren noch insofern zu wünschen übrig, als die geringe Menge von in dem Reactionsgefäß enthaltener Luft auf einen Theil des Stickoxyds verändernd einwirkt. Ich habe nun versucht, diesen Übelstand dadurch zu beheben, dass ich die Schloesing'sche Methode der Stickstoffbestimmung mit derjenigen von Lunge combinirte und habe ich in dieser Absicht einen Apparat construiert, den ich im Nachstehenden beschreibe.

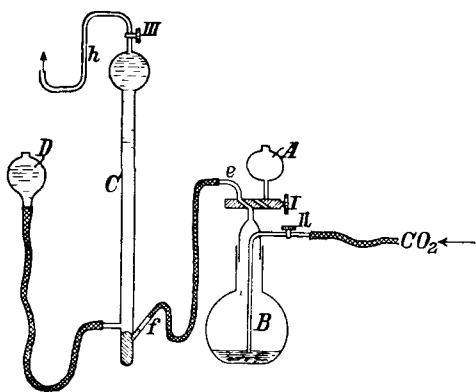


Fig. 236.

Wie aus der beistehenden Figur hervorgeht, ist das Zersetzungsgefäß *B* durch einen gut eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbar, an dessen Verlängerung wie beim „Anhänggefäßchen“ der Zweiweghahn *I* angebracht ist. Durch die beiden Durchbohrungen dieses Hahnes wird je nach Bedarf die Verbindung des Kolbeninnern mit dem die Schwefelsäure aufnehmenden Kugeltreichter *A* oder mit dem Gasableitungsrohr *e* hergestellt. Unterhalb des Zweiweghahnes ist in den Stöpsel ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingeschmolzen, dessen einer Schenkel etwa 1 cm über dem Boden des Zersetzungsgefäßes ausmündet, während sich am anderen der einfache Glashahn *II* befindet.

Das Gasableitungsrohr *e* steht durch einen Kautschukschlauch mit dem Rohr *f* der Gasburette *C* in Verbindung. Diese Bürette, welche durch ein oberhalb *f* abzweigendes Rohr mit der verstellbaren Niveaueugel *D* communicirt, ist mit 25 proc. Natronlauge angefüllt, enthält jedoch ausserdem bis zur Höhe von *f* Quecksilber, so dass ein Zurücktreten der Lauge in der

Richtung nach *e* nicht stattfinden kann. Oben ist die Bürette behufs Aufnahme eines grösseren Gasvolumens kugelförmig erweitert und durch Hahn *III* abgeschlossen. Falls die Bürette keine Theilung besitzt und das entwickelte Stickoxyd in einem besonderen Messrohr über Wasser abgemessen werden soll, so muss an dem Hahnrohr noch ein Glaskrümmer *h* angeschmolzen sein, durch welchen das in *C* angesammelte Gas in das Messrohr übergeleitet werden kann³⁾.

Die Operation gestaltet sich in folgender Weise: In das sorgfältig getrocknete Zersetzungsgefäß werden 50 bis 60 g Quecksilber sowie die abgewogene Substanz (rauchlose Pulver direct in Körnern, Würfeln oder Blättchen) eingegeben, worauf der Stopfen aufgesetzt wird⁴⁾. Hierbei stellt man Hahn *I* so, dass die Verbindung nach *e* offen, diejenige nach dem mit 10 bis 15 cc Schwefelsäure beschickten Kugeltreichter *A* unterbrochen ist. Nun wird durch das Hahnrohr so lange Kohlensäure in *B* eingeleitet, bis die Luft verdrängt ist. Um die in *C* befindliche Lauge möglichst lange kaustisch zu erhalten, löst man anfänglich die Schlauchverbindung bei *e* und lässt das Gas einige Minuten lang in die Atmosphäre treten, worauf man die Verbindung wieder herstellt und mit dem Einleiten der Kohlensäure fortfährt. Die sich über der Natronlauge sammelnden Luftbläschen werden durch periodisches Öffnen des Hahns *III* und Heben der Niveaueugel *D* nach aussen entleert. Nach dem Abstellen des Kohlensäurestroms durch Schliessen des Hahnes *II* wird die Niveaueugel etwa 80 cm unter die Quecksilbersäule gesenkt und durch entsprechendes Drehen des Hahnes *I* die Schwefelsäure in das Zersetzungsgefäß eingeführt, worauf man *B* wieder mit *C* verbindet, die Zersetzung der Substanz durch Umschütteln einleitet und das Übertreten der Gasbläschen nach *C* durch entsprechende Bewegung der Niveaueugel nach oben oder unten regelt. Schliesslich erwärmt man das Zersetzungsgefäß und treibt das entbundene Gas durch Einleiten von Kohlensäure vollständig in die Gasburette über. Zum Zweck der Ermittlung des Volumens des Stickoxyds wird das Gas am besten in einen mit reinem Wasser gefüllten Messcylinder übergedrückt.

³⁾ Der complete Apparat wird von der Firma Fr. Mollenkopf in Stuttgart in tadelloser Ausführung geliefert.

⁴⁾ Um das unter Umständen lästige Schäumen des Kolbeninhalts zu vermeiden, giebt man von vornherein 1 bis 2 Tropfen Paraffin. liquid. in das Zersetzungsgefäß.

Für die Ausführung der Operation ist noch zu bemerken, dass gelatinirte Nitrocellulose bei gewöhnlicher Temperatur von Schwefelsäure und Quecksilber kaum angegriffen wird, und dass deshalb das Gemenge von Anfang an auf dem Wasserbad erwärmt werden muss. Erhitzt man jedoch Quecksilber und Nitrocellulose für sich und lässt dann Schwefelsäure Zutreten, so geht die Reaction so heftig von statten, dass in der Regel eine Explosion eintritt.

Ausser zur Untersuchung von Nitrocellulosen eignet sich der Apparat besonders zur Bestimmung des wahren Nitroglycerin-gehalts von Dynamiten u. dgl., indem sich das Zersetzungsgefäss mit einem Soxhlet'schen Extractionsgefäss in Verbindung bringen und zur Aufnahme des Lösungsmittels benutzen lässt.

Mit ebenso grosser Genauigkeit lässt sich jedoch auch der Stickstoffgehalt des Dynamits direkt bestimmen, wenn man die in kleinen Stückchen zertheilte Probe im Zersetzungsgefäss mit Quecksilber und Schwefelsäure digerirt. Die Zerlegung geht sehr rasch und vollständig vor sich und sind dem Dynamit etwa beigemengte Carbonate ohne Einfluss auf das Resultat.

Stuttgart, chem.-technologisches Laborat. der Technischen Hochschule.

Einiges aus der analytischen Praxis.

Von

Dr. Hugo Neubauer,

Assistenten a. d. agriculturchemischen Versuchsstation Pommritz.

Ammonsulfat, ein bequemes Mittel zur Erzielung rein weissen Magnesiumpyrophosphats nach der Citratmethode. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode tritt häufig der Fall ein, dass der Niederschlag beim Glühen sehr schwer weiss wird. Bei Benutzung des Goochtiegels und schnellem Erhitzen des noch etwas feuchten Niederschlags ist es zuweilen trotz langen, starken Glühens fast unmöglich, denselben rein weiss zu erhalten. Da diese Erscheinung bei der Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten sehr häufig zu beobachten ist, niemals jedoch dann, wenn die Substanz mit Schwefelsäure aufgeschlossen wurde, könnte man geneigt sein, gewissen organischen Substanzen, die beim Ausfällen des Niederschlags mit niedergelassen werden, die Schuld zuzumessen. Diese Annahme ist indessen hinfällig, da z. B. chem. reine Phosphorsäure, chem. reines Al-

kaliphosphat auch schwarze Niederschläge liefern.

Sei nun der Grund, welcher er wolle, jedenfalls kann es dem Analytiker nicht angenehm sein, eine graue oder fast schwarze Masse als $Mg_2P_2O_7$ ansehen zu müssen. Eine Reihe von Versuchen, mit verschiedenen, schwer weiss zu erhaltenden Niederschlägen angestellt, ergab zwar, dass das Gewicht der beigemengten kohligen Substanz so gering ist, dass es ohne Bedenken vernachlässigt werden kann, besonders dann, wenn man längere Zeit glüht, als dies sonst zur Erreichung constanten Gewichts nöthig ist. Immerhin dürfte es aber willkommen sein, ein Mittel zu besitzen, das den Übelstand beseitigt, der besonders deshalb zur Beunruhigung Veranlassung geben kann, weil bei der Benutzung des Goochtiegels ein Niederschlag, dessen Gewicht bei längerem Glühen nicht absolut constant bleibt, auch die Richtigkeit der folgenden Bestimmungen beeinflusst. Dieses Mittel besteht in der Zugabe von Ammonsulfat vor dem Fällen des Niederschlags, und zwar genügen 5 g (angenhört = 7 cc gesättigter Lösung), um beim nachfolgenden Fällen mit Magnesiamischung einen Niederschlag zu erhalten, der in sehr kurzer Zeit, mit völliger Sicherheit aber nach 5 Minuten langem Glühen über einem starken Brenner rein weiss erscheint. Das lebhaft erglühen des Niederschlags durch die ganze Masse, das bei einem schwarz oder grau bleibenden ausbleibt, kann man dabei schön beobachten. Sollte bei der Zugabe von Ammonsulfat zu einer kalkreichen Lösung sich krystallinisches Calciumsulfat abscheiden, so ist dies ohne alle Gefahr, da Ammoncitrat selbst grosse Mengen davon mit Leichtigkeit auflöst.

Bestimmung von Stickstoff und Phosphorsäure in derselben Lösung nach Aufschluss mit Schwefelsäure und Quecksilber. Die Düngemittel, welche organischen Stickstoff und Phosphorsäure enthalten, bestehen meist aus Theilen sehr verschiedener Grösse, Zusammensetzung und sehr verschiedenen specifischen Gewichts. Eine gleichmässige Mischung derselben gelingt nicht so leicht, und es ist zum mindesten sehr schwer, eine so gute Durchschnittsprobe von 1 g zu erhalten, dass die Stickstoffbestimmung Anspruch auf Genauigkeit erheben kann. Es ist vielmehr dringend anzurathen, zur Gesamtstickstoffbestimmung ebenso wie zur Phosphorsäurebestimmung eine grössere Menge Substanz in Lösung überzuführen und einen aliquoten Theil derselben dann weiter zu verwenden.