

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 Goochtriegels 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 niedergeissen 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 $Mg_3P_2O_7$ 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 nötig 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 Goochtriegels 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 (angennäher = 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 lebhafte 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.

Dieses Verfahren würde dann besondere Aussicht haben, allgemein angewandt zu werden, wenn auch die Phosphorsäurebestimmung mit derselben Lösung ausgeführt werden könnte. Schon O. Lange empfiehlt in einer Abhandlung: „Zur Bestimmung von Stickstoff und Phosphorsäure in organischen Körpern“ (Chemzg. 1888, 1587), Phosphorsäure- und Stickstoffbestimmung zu vereinigen. Bisher begegnete aber die Anwendung des Quecksilbers in diesem Falle gewissen Bedenken. Denn, wenn auch das Quecksilbersalz die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode nicht beeinflusst, wie schon Lange in der oben angeführten Arbeit hervorhebt, fällt doch beim Zubringen der ammoniakalischen Citratlösung in den meisten Fällen eine solche Menge Quecksilber aus, dass der Phosphorsäureniederschlag nicht weiss, sondern grauswarz aussieht. Diese Menge Quecksilber beim Glühen in die Luft zu jagen, könnte vielleicht auf die Dauer doch zu Gesundheitsschädigungen führen. Man wandte deshalb beim Aufschluss das viel weniger energetisch wirkende Kupfersulfat an, oder bestimmte Phosphorsäure und Stickstoff in zwei verschiedenen Portionen.

Nun gibt es aber ein sehr einfaches Mittel, das Mitfallen des Quecksilbers mit dem Phosphorsäureniederschlag zu verhüten. Das Mercurisulfat nämlich, das sich vorzugsweise beim Aufschluss nach Kjeldahl bildet, wird durch die ammoniakalische Lösung von Ammoncitrat nicht gefällt, sondern nur die geringeren Mengen des Quecksilberoxydulsalzes, die fast stets vorhanden sind, werden durch die Ammonsalzlösung in das gelöst bleibende Oxydsalz und metallisches Quecksilber zerlegt, welches sich dem Phosphorsäureniederschlag beimischt. Man kann also den Übelstand vermeiden, wenn man das Mercurosalz entfernt, und zwar geschieht dies sehr einfach durch Überführung in das Chlorür mittels Natriumchloridlösung. Wendet man zum Aufschluss 50 bis 60 cc Schwefelsäure an und füllt die erhaltene Lösung auf 500 cc auf, so wird die Säure verdünnt genug, dass sich das Quecksilberchlorür fast quantitativ unlöslich abscheidet. Verschiedene Versuche ergaben, dass bei Anwendung von Natriumchlorid der Phosphorsäureniederschlag nur noch höchstens 1 mg Quecksilber enthält, dessen Verflüchtigung sicherlich gefahrlos ist, während ohne Anwendung von Natriumchlorid dem Niederschlag sehr oft 4 mg und mehr Quecksilber beigemengt ist.

Nach dem oben Gesagten verfährt man bei der Bestimmung von Phosphorsäure und (organischem) Gesamtstickstoff folgender-

maassen: 10 g Substanz werden in einem mit einer Marke für 500 cc versehenen Kolben mit 50 bis 60 cc Schwefelsäure, 2 g Quecksilber und etwas Paraffin versetzt, zunächst wegen des Schäumens vorsichtig mit kleiner Flamme erwärmt, dann bis zur Entfärbung gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit 1 cc gesättigter Natriumchloridlösung versetzt, abgekühlt, aufgefüllt, durch ein Faltenfilter filtrirt und je 50 cc zur Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode und zum Abdestilliren des Ammoniaks verwandt.

Der Aufschluss grosser Mengen Substanz nach Kjeldahl stellt sehr hohe Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit der Kolben. An der Versuchsstation Pommritz sind seit etwa $\frac{1}{4}$ Jahr Rundkolben aus Jenaer Glas von Schott & Gen. im Gebrauch. Während die früher verwandten Kolben aus böhmischen Glas das Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nur verhältnismässig wenige Mal aushielten, ist von den Jenaer Kolben noch kein einziger gesprungen, trotzdem dass sie sehr häufig verwandt und über freier Flamme ohne Drahtnetz erhitzt werden, wodurch der Aufschluss sehr beschleunigt wird¹⁾. Die Rundkolben werden auf flache Klötzen mit kreiscylindrischem Ausschnitt gestellt und sind beim Filtriren o. dgl. genau so bequem zu handhaben, wie solche mit flachem Boden.

Über die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten.

Von
Dr. W. Hess.

Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten wird zur Zeit wohl allgemein nach der von Jones (d. Z. 1891, 3) modifizierten Glaser'schen (d. Z. 1889, 636) Alkoholmethode ausgeführt, während die früher übliche Acetatmethode fast ganz ausser Gebrauch gekommen ist. Seit der Veröffentlichung der Jones'schen Arbeit 1891 sind von verschiedenen Autoren (v. Gruber, Z. anal. 1891, 207, Smetham, d. Z. 1893, 466) günstige Resultate mit der in derselben beschriebenen Methode erhalten worden. Andererseits liegen jedoch auch Versuche vor, auf Grund deren die Genauigkeit und Zuverlässigkeit

¹⁾ Auch bei der Ammoniakdestillation empfiehlt es sich, Kolben aus Jenaer Glas als Vorlagen zu verwenden, da dasselbe an Wasser selbst bei langem, starkem Kochen kein Alkali abgibt.