

Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Nitrozellulose.

Von Prof. Dr. Busch-Erlangen.

(Eingeg. d. 11./6. 1906.)

Bei der Zerlegung von Salpetersäureestern ist die Salpetersäure als solche nicht zu fassen, da die organische Komponente mehr oder weniger stark reduzierend auf die Säure wirkt; die Reduktion kann bis zu elementarem Stickstoff und selbst bis zu Ammoniak führen. So wird bei der Verseifung der Nitrozellulose mit Natronlauge, wie Häußermann (Berl. Berichte **38**, 1624) konstatiert hat, neben Nitrat Nitrit, Ammoniak und in geringer Menge eine stickstoffhaltige Substanz erhalten, in der Häußermann die oximartige Verbindung eines Ketons oder Aldehyds vermutet.

Vortragender hat nun in Gemeinschaft mit S. Schneider gefunden, daß die reduzierende Wirkung des Zellulosematerials durch Zuhilfenahme von Wasserstoffperoxyd so weit paralysiert werden kann, daß die Reduktion der Salpetersäure nur bis zur salpetrigen Säure geht. Kocht man Nitrozellulose mit Natronlauge bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffperoxyd, so resultiert ausschließlich Nitrat und Nitrit, zugleich wird die Zellulose durch Hydrolyse vollkommen in lösliche Form übergeführt. Beim Ansäuern der alkalischen, überschüssiges Wasserstoffperoxyd enthaltenden Lösung wird sodann die salpetrige Säure quantitativ zu Salpetersäure oxydiert (Busch, Berl. Berichte **39**, 1401 [1906]), so daß man auf diese Weise den Gesamtstickstoff in Form von Salpetersäure erhält, die nunmehr mittels „Nitron“ (Berl. Berichte **38**, 861 [1905]) gefällt und zur Wägung gebracht werden kann. Die Daten einer Reihe von Analysen zeigen gute Übereinstimmung. Die Methode bietet u. a. den Vorteil, daß eine größere Reihe von Analysen ohne erheblichen Aufwand an Zeit und Arbeit nebeneinander ausgeführt werden kann.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich folgendermaßen:

ca. 0,2 g Nitrozellulose werden in einem nicht zu weiten Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt mit 5 ccm 30%iger Natronlauge und 10 ccm 3%iger Lösung von Wasserstoffperoxyd (es wurde nur das reine Mercksche Präparat verwandt) zunächst einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis die erste Schaumbildung vorüber, und dann auf freier Flamme gekocht, wobei meist innerhalb weniger Minuten Lösung erfolgt. Man fügt alsdann noch 40 ccm Wasser und 10 ccm Peroxydlösung hinzu und läßt in die auf 50° erwärmte Flüssigkeit mittels Pipette 40 ccm 5%ige Schwefelsäure am Boden des

Gefäßes einlaufen. Nachdem die Flüssigkeit nunmehr bis ca. 80° erwärmt, wird sie mit 12 ccm Nitronacetatlösung¹⁾ versetzt; man läßt erkalten und stellt das Gefäß darauf 1½–2 Stunden an einen kühlen Ort, am besten in Eiswasser. Das Nitrat wird abgesaugt, mit dem Filtrat nachgespült und schließlich mit 10 ccm Eiswasser in 3–4 Portionen nachgewaschen. Durch ¾stündiges Trocknen bei 110° erreicht man Gewichtskonstanz.

Vortragender wird die Methode auch auf andere Salpetersäureester ausdehnen.

Raschig weist darauf hin, daß aus salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd in erster Linie nicht Salpetersäure, sondern Übersalpetersäure, HNO₄, entsteht. Diese Übersalpetersäure ist allerdings sehr zersetzlich und tritt mit Wasser nach kurzer Zeit zu H₂O₂ und HNO₃ zusammen, so daß anzunehmen ist, daß bei der Fällung mit Nitron, wo man stets in der Siedehitze arbeitet, schon alle Übersalpetersäure in Salpetersäure übergeführt ist.

Busch erwidert, daß die Fällung der NHO₃ mittels Nitron stets aus heißer Lösung erfolgt, ein Fehler der fraglichen Art also ausgeschlossen ist.

Zuschrift an die Redaktion.

Wir erhalten folgende Zuschrift:

Herrn Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig.

In seinem Artikel: „Verhalten des Selen im Schwefelsäurebetriebe“ (diese Z. **19**, 1081 [1906]), bespricht Herr Dr. S. Littmann ein Verfahren zur Darstellung von Selen aus dem Gloverschlamm und beginnt diese Beschreibung mit folgenden Worten, S. 1087, Spalte 2, letzter Absatz: „Ich arbeite seit Jahren mit bestem Erfolge nach folgendem billigen und einfachen Verfahren usw.“ Aus dieser Fassung muß der Leser den Eindruck gewinnen, daß dieses Verfahren von Herrn Dr. Littmann stammt. Ich erkläre nun hiermit, daß dieses Verfahren, so wie es in obenerwähntem Artikel bis in die kleinsten Details beschrieben ist, von mir, dem damaligen Direktor der Brassoer Schwefelsäure- und Kunstdüngerfabrik, im Jahre 1896 ausgearbeitet und in die Praxis übertragen worden ist.

Jedenfalls freut es mich sehr zu vernehmen, daß man in Brasso heute noch, also nach 10 Jahren, noch immer nach meinem Verfahren „sehr vorteilhaft und ökonomisch“ arbeitet.

Hochachtungsvoll

Dr. Ludwig Deutsch,
Betriebsdirektor der „Hungaria“

Kunstdünger, Schwefels. u. chem. Ind., A.-G.

Sitzungsberichte.

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

Sitzung vom 19./5. 1906.

Vorsitzender: Prof. E. Knoevenagel.

Die Vorstandswahl ergab: 1. Vorsitzender Prof. Th. Curtius, 2. Vorsitzender

Kommerzienrat Dr. Glaser. 1. Schriftführer Prof. Knoevenagel, 2. Schriftführer Prof. Stollé.

1) 10%ige Lösung von Nitron in 5%iger Essigsäure.