

von zwei konzentrischen Röhren gelöst, wobei die eigentliche Verbrennung im inneren Rohre, das nochmalige Durchleiten der Gase und eine Vervollständigung der Verbrennung im äußeren Rohre erfolgt.

Die Gase passieren nach dem Verlassen des inneren Rohres A (Fig. 1) ein Chlorcalciumrohr B, wo das gesamte Wasser absorbiert wird, sodann ein Natronkalkrohr (ev. Dennstedtsche Ente) C, in der die Hauptmenge der Kohlensäure festgehalten wird, während Kohlenoxyd und nicht absorbierte Kohlensäure durch ein an das Natronkalkrohr C anschließendes Glasrohr D, das des Schutzes wegen durch ein Metallrohr läuft, zum vorderen Teile des äußeren Rohres E zurückgeführt werden, um hier (in E) vollkommen verbrannt und in einem in dem äußeren Rohr E befindlichen Natronkalkrohr F absorbiert zu werden. Daran schließt sich ein nicht gewogenes gerades Chlorcalciumrohr G, das mit einem mit Palladiumchlorürlösung gefüllten Waschfläschchen verbunden ist, um einerseits ein Durchgehen von Kohlenoxyd, andererseits die Schnelligkeit der Verbrennung anzuzeigen.

Die Füllung der Doppelrohre wird derart ausgeführt, daß man zuerst das Innenrohr mit Kupferoxyd füllt und dieses durch Kupferspiralen festhält, worauf dann eine Bleisuperoxyd- usw. Schicht folgt. Zur Füllung der äußeren Röhre wird die innere Röhre mit einer schmalen Kupferspirale dort umwickelt, wo in diesem Innenrohre sich innen die Kupferspirale befindet. Sodann schiebt man das Innenrohr mit der einen Kupferspirale in das äußere Rohr und sorgt nur dafür, daß sich die Kupferspirale nicht verschiebt. Hierauf wird Kupferoxyd in den Zwischenraum zwischen Innen- und Außenrohr ebenso hoch aufgeschüttet als sich im Innenrohr die Kupferoxydschicht befindet, worauf das Innenrohr wieder mit einer schmalen Kupferspirale umwickelt, und diese in den Zwischenraum der beiden Röhren geschoben wird, um dadurch die Zwischenraumkupferoxydschicht festzuhalten. Es ist also die Kupferoxydschicht des Innen- und Außenrohres gleich lang und entspricht der Länge des großen elektrischen Ofens.

Das Verbrennungsrohr wird vor der eigentlichen Verbrennung, wie gewöhnlich, durchweg in einem Luft- bzw. Sauerstoffstrom erhitzt, um es von jeder Feuchtigkeit zu befreien. Bei unserer Modifikation muß aber auch das Glasrohr D, welches das innere mit dem äußeren Verbrennungsrohr verbindet, stets trocken sein. Zu diesem Zwecke setzt man beim Trocknen an das Innenrohr ein Chlorcalciumrohr H (siehe Fig. 2) an, worauf man es mit dem Verbindungsrohr verbindet. Die rechtsseitige Öffnung des äußeren Rohres wird ebenfalls mit einem nicht gewogenen Chlorcalciumrohr J verschlossen, so daß auf diese Weise sowohl die Feuchtigkeit des Innen-, Verbindungs- und Außenrohres entfernt wird. Sind alle Rohre trocken, so dreht man den kleinen elektrischen Ofen ab und erhitzt weiter nur den großen Ofen, welcher das Kupferoxyd der Doppelröhre durchglüht. Während der vordere Teil der Röhre auskühlt, wägt man die Absorptionsgefäße und die Substanz ab; sodann werden die Absorptionsgefäße in der oben angegebenen Weise an das Doppelrohr angesetzt. Das nicht gewogene Chlorcalciumrohr H, das beim Trocknen der Röhre mit dem Verbindungsrohr D verbunden war, wird vorherhand daran belassen. In die Öffnung des Gummistopfens vom inneren Verbrennungsrohr A steckt man das gewogene Chlorcalciumrohr B, woran man ein gewogenes Natronkalkrohr C fügt. Das nicht gewogene Chlorcalciumrohr H wird vom Verbindungsrohr D abgenommen, und das letztere mit dem Natronkalkrohr C verbunden. Sodann wird das zweite nicht gewogene Chlorcalciumrohr J (Fig. 2) von dem äußeren Verbrennungsrohr E abgenommen, und an die Stelle vom Chlorcalciumrohr J tritt nun das zweite gewogene Natronkalkrohr F; daran schließt sich ein nicht gewogenes Chlorcalciumrohr und an dieses das Waschfläschchen mit der 1%igen Palladiumchlorürlösung.

Sind nun die Absorptionsgefäße an das Doppelrohr angesetzt, so schiebt man das Schiffchen so weit in das innere

Verbrennungsrohr A, daß es nur wenige Zentimeter vom glühenden Kupferoxyd entfernt ist. Die Innenröhre A wird nun mit der Sauerstoffzuleitung verbunden, die Hähne der Absorptionsgefäße geöffnet, Sauerstoff im flotten Tempo (4 Blasen in der Sekunde) durchgeleitet und jetzt auch der kleinere elektrische Ofen angeheizt, welcher sich vorerst über dem ersten Viertel des Schiffchens befindet. Die Verbrennungsgase können, obwohl sich vor dem Schiffchen keine Kupferspirale befindet, doch nicht in den vorderen Teil der Röhre zurücksteigen, weil der rasche Sauerstoffstrom die Verbrennungsgase mit sich fortnimmt. Es ist nur nötig, daß man strenge dafür sorgt, daß die Sauerstoffzufuhr schneller erfolgt als sich Verbrennungsgase bilden, was man im Palladiumchlorürlöschen leicht beobachten kann. Setzt die Verbrennung ein, so wird der stark angeheizte Ofen vollständig über das Schiffchen geschoben bzw. bei Gebrauch eines Gasofens alle Flammen angezündet. Nun überläßt man die Verbrennung ungefähr 20 Min. sich selbst; nach dieser Zeit ist sie bereits vollendet. Darauf werden beide Öfen bzw. alle Gasflammen ausgelöscht. Die ev. in der inneren Verbrennungsrohre A kondensierte kleine Menge Wasser wird mit Hilfe einer Bunsenflamme in das Chlorcalciumrohr getrieben. Nach kurzer Abkühlung werden die Absorptionsgefäße verschlossen vom Doppelrohr abgenommen, und die Sauerstoffzuführung wird abgebrochen. An das innere Rohr A kommt wieder das nicht gewogene Chlorcalciumrohr H, daran das Verbindungsrohr D. Die Öffnung des äußeren Verbrennungsrohres E verschließt man mit einem Chlorcalciumrohr J (siehe Fig. 2)³⁾.

Wir haben eine große Anzahl von Verbrennungen mit den verschiedensten Substanzen ausgeführt und stets zu-

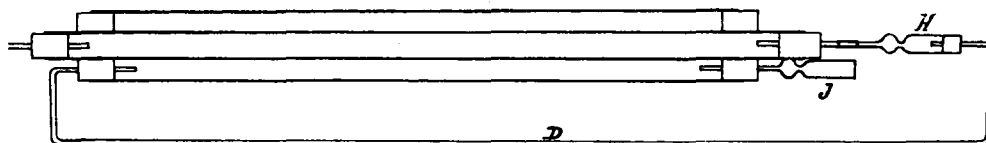


Fig. 2.

friedenstellende, genaue Analysen erhalten. Selbstverständlich können mit unserer Methode äußerst flüchtige Substanzen nicht verbrannt werden.

Im Durchschnitt dauert eine Verbrennung, vom Ansetzen bis zur Abnahme der Absorptionsgefäße an gerechnet, längstens 30 Minuten.

Zusammenfassung.

Die allzu lange Dauer und der große Strom- bzw. Gasverbrauch bei einer Liebig'schen Verbrennungsmethode werden dadurch vermindert, daß die Verbrennung mit Hilfe eines konzentrischen Doppelrohres innerhalb einer halben Stunde durchgeführt wird. [A. 251]

Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 27./2. 1918.)

Das gebräuchliche Verfahren besteht bekanntlich darin, daß man das Ammoniak in Salz- oder Schwefelsäure aufhängt und den Überschuß der Säure mit Lauge zurückmißt. Die Bestimmung kann aber auch so erfolgen, daß man das Ammoniak in Borsäurelösung leitet und unter Verwendung eines entsprechenden Indicators — Methylorange, Kongorot — das Ammoniak mit Säure direkt titriert. Die Borsäure ist nämlich eine so schwache Säure, daß ihre Lösung die Farben erwähnter Indicators merklich nicht verändert, das Ammoniak wird aber immerhin, wenn die Borsäure in gehörigem Überschuße vorhanden ist, vollständig gebunden. Der Farbenumschlag ist bei An-

³⁾ Der Apparat ist patentamtlich geschützt.

wendung genannter Indicatoren beim Titrieren mit Salzsäure äußerst scharf.

Zur Erprobung des Verfahrens wurden 4,3985 g reinstes getrocknetes Ammoniumchlorid in Wasser auf 1000 ccm gelöst. Von der Lösung wurden dann Anteile von je 100 ccm mit überschüssigem Natriumhydroxyd in einem entsprechenden Apparate der Destillation unterworfen. Es wurde kein Kühler benutzt, sondern der das Ammoniak mit sich führende Wasserdampf in einen Erlenmeyerkolben geleitet, der 3 g reine kryst. Borsäure und 100 ccm dest. Wasser enthielt. Der Kolben war in kaltes Wasser gestellt. Nachdem etwa die Hälfte der Flüssigkeit überdestilliert war, wurde der warme Kolbeninhalt abgekühlt und das Ammoniak durch direktes Titrieren mit norm. Salzsäure bestimmt. Die Versuchsergebnisse waren:

Indicator Methylorange.

n. HCl verb.	8,28 ccm = 0,1410 g NH ₃
„ „ „	8,27 „ = 0,1408 „ „
„ „ „	8,25 „ = 0,1405 „ „

Indicator Kongorot.

n. HCl verb.	8,27 ccm = 0,1408 g NH ₃
„ „ „	8,21 „ = 0,1398 „ „
„ „ „	8,22 „ = 0,1400 „ „

Es ergibt sich also, in Anbetracht der geringen Menge der verbrauchten Meßflüssigkeit, daß die Genauigkeit des Verfahrens kaum etwas zu wünschen übrig läßt; die berechnete Ammoniakmenge beträgt nämlich 0,1400 g.

Nach Vf. Ansicht dürfte sich das angegebene Verfahren besonders bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bewähren, indem man in die zum Auffangen des Destillates bestimmte Vorlage 5 g reine kryst. Borsäure und 100 ccm dest. Wasser gibt. Man kann auch, ohne einen Kühler zu benutzen, den das Ammoniak mit sich führenden Wasserdampf in das mit Borsäure und Wasser beschickte Auffanggefäß leiten und dieses durch Einstellen in eine größere Menge kalten Wassers kühlen. Die angegebene Menge Borsäure genügt vollauf, wenn, wie dies beim Verfahren Kjeldahls gewöhnlich der Fall ist, 0,1–0,2 g Ammoniak zur Bestimmung gelangt. Bei größeren Mengen Ammoniak nimmt man entsprechend mehr Borsäure und Wasser. Man versäume nicht, nach der titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks die Destillation noch eine Zeitlang fortzusetzen, um sich zu überzeugen, ob wirklich alles Ammoniak ausgetrieben wurde; das vollständige Austreiben des Ammoniaks vollzieht sich nämlich nicht so rasch, als mitunter angenommen wird.

Wünscht man besonders genau zu arbeiten, so versetzt man 100 ccm kaltgesättigte wässrige Borsäurelösung mit 1 Tropfen Ammoniak, schüttelt gut durch, fügt so viel Indicatorlösung hinzu, daß die Flüssigkeit eben gefärbt erscheint, und tröpfelt endlich in die Flüssigkeit 0,1 norm. Salzsäure, bis eben eine bemerkbare saure Reaktion angezeigt wird; in diese Flüssigkeit wird dann das ammoniakalische Destillat geleitet.

Bei Normalbestimmungen verschließt man das mit Borsäurelösung beschickte Auffanggefäß mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel; in die eine Bohrung wird das Ende des Kühlrohres, in die andere eine zweimal rechtwinkelig gebogene Glasröhre eingepaßt, welche in ein Gefäß taucht, das auch Borsäurelösung enthält. Als Indicator verwende man Kongorot. [A. 55.]

Titan- und Zirkonglas eine „neue Glasmasse“?

Von W. BORCHERS, Aachen.

(Eingeg. 22./3. 1913.)

Unter diesem Titel äußert sich Patentanwalt Dr. B. Alexander-Katz, Berlin, Seite 135 des Aufsatzteiles dieser Zeitschrift zu einer von Dr. Wolf-Burckhardt und

mir zum Patent angemeldeten Erfindung, durch welche ein Schmelzprodukt erzeugt wird, welches, wie aus der in meinem Institute von Dr. Ing. Thomas ausgeführten Experimentaluntersuchung (Chem.-Ztg. vom 9./1. 1912) hervorgeht, in manchen seiner Eigenschaften dem reinen geschmolzenen Quarz überlegen ist. Die Zusätze an Zirkon-, Titansäure und anderen Oxyden saurer Reaktion, welche unseren Schmelzprodukten die den reinen Quarzschmelzen überlegenen Eigenschaften geben, brauchen nicht groß zu sein. In den von Dr. Ing. Thomas damals untersuchten Schmelzprodukten schwankten die Zusätze von diesen Oxyden zwischen 0,1 und 1,0%.

Dr. Katz ist nun der Ansicht, daß es eine „Verwirrung“ hervorruft, wenn die nach unserem Verfahren hergestellte Masse als neue Glasmasse angesprochen werde und dadurch „scheinbar“ von geschmolzenem Quarz unterschieden werden solle. Dr. Katz gibt ferner der Ansicht Ausdruck, daß die „Beilegung eines Phantasienamens“ für einen Stoff nicht geeignet sei, „für eine wissenschaftliche Feststellung darüber hinwegzutäuschen“, daß im vorliegenden Falle die Glasmasse nichts anderes sei, als geschmolzener Quarz. Dem gegenüber halte ich mich für verpflichtet, darauf hinzuweisen, daß an wissenschaftlichen Feststellungen zu dieser Frage bisher nur die Arbeit von Dr. Ing. F. Thomas vorliegt. In dem Artikel von Dr. Katz vermisste ich auch jeden Versuch einer wissenschaftlichen Feststellung. Die zwei von ihm zitierten Analysen einiger von der Konkurrenz Dr. Wolf-Burckhards ausgesuchten Glasproben sind doch als maßgebende wissenschaftliche Unterlagen kaum anzusehen.

Wenn Dr. Katz aus den geringen Mengen der bei unserem Verfahren dem Quarz zuzuschlagenden sauren Oxyden den Schluß zieht, daß die Glasmasse dem Wesen nach nichts anderes ist, als geschmolzener Quarz, so übersieht Dr. Katz augenscheinlich, daß es in der chemischen und metallurgischen Technik keineswegs an charakteristischen Fällen fehlt, in denen durch ähnlich geringe Zusätze die chemischen und mechanischen Eigenschaften eines Stoffes in mindestens ebenso auffälliger Weise verändert werden. Ich empfehle Dr. Katz als ganz besonderes Schulbeispiel das Studium des Wesens der verschiedenen Eisensorten, also das Studium der Tatsache, daß durch ganz geringe Zusätze von Kohlenstoff, Silicium, Wolfram usw. zu Eisen Metalle entstehen, welche, obwohl man chemisch in allen als Hauptsubstanz den Stoff Eisen nachweisen kann, doch in ihren chemischen und mechanischen Eigenschaften ganz und gar verschieden voneinander und von reinem Eisen sind. In der Eisenindustrie trägt es keineswegs zur Verwirrung bei, wenn man diese in ihrer chemischen Zusammensetzung so wenig voneinander abweichenden Eisensorten mit Phantasienamen, wie Schmiedeeisen, Stahl, Gußeisen usw., benennt.

Auch das Zitat des verfallenen Askenasyschen Patentes wird man als wissenschaftliche Feststellung für die Ansicht von Dr. Katz wohl kaum anerkennen können. Nach dieser Patentschrift sollen Lösungen entstehen, deren Schmelzpunkt gegenüber dem des reinen Quarzes herabgesetzt wird. Solche Lösungen streben wir gar nicht an. Wir wollen Schmelzprodukte erzeugen, deren Schmelzpunkte wenn möglich nicht geringer, sondern vielleicht sogar noch etwas höher liegen als der Schmelzpunkt des Quarzes, und wir wollen Lösungen erzeugen, welche diejenigen Eigenschaften besitzen, die durch die wissenschaftliche Untersuchung von Dr. Ing. Thomas bereits festgestellt sind. Über diese Lösungen werden weitere wissenschaftliche Feststellungen folgen. Solange Dr. Katz nicht in der Lage ist, uns durch einwandfreie wissenschaftliche Untersuchungen zu widerlegen, muß ich von einer weiteren öffentlichen Behandlung dieser Frage Abstand nehmen. In die geschäftlichen Streitigkeiten zwischen der von Dr. Katz vertretenen deutsch-englischen Quarzschmelze in Pankow und Dr. Wolf-Burckhardt bzw. der Zirkonglasgesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., habe ich keinen Anlaß, mich einzumischen, da es mir sowohl an Erfahrung wie an Zeit fehlt, mich auf diesem Gebiete zu betätigen. [A. 73.]