

1488. Degener, P. Studien zur Kenntniss der Melasseentzuckerung mittelst Kalk und Alkohol. Sep.-Abdr.
1489. Gorboff, A. und A. Kessler. Ueber die Einwirkung von Natrium-isobutylat auf Jodoform. Sep.-Abdr.
1490. Gräff, Franz. Zur Kenntniss der Mononitro-naphthalin-monocarbon-säuren. Habil.-Schrift. Freiburg i./B. 1883.
1491. Michaelis, H. Pneumatisches Densimeter.
1492. —. Tiefsee-Photothermometer. Sep.-Abdr.
1493. Bower, A. S. The Bower Barff process. Sep.-Abdr.
1494. Mc. Creath, Andrew S. The iron ores of the valley of Virginia. Sep.-Abdr.
1495. Rothwell, Richard P. The treatment of gold-bearing arsenical ores at Deloro, Ontario, Canada. Sep.-Abdr.
1496. Hitchcock, C. H. The geological position of the Philadelphia gneisses. Sep.-Abdr.
1497. Henderson, C. Hanford. The copper deposits on the South Mountain. Sep.-Abdr.
1498. Blake, W. P. Mining and storing ice. Sep.-Abdr.
1499. Raymond, Rossitor W. The divining rod. Sep.-Abdr.
1500. Egleston, T. The method of collecting flue-dust at Ems on the Lahn. Sep.-Abdr.
1501. Dewey, Fred. P. Porosity and specific gravity of coke. Sep.-Abdr.
1502. Hunt, Alfred E. Some notes and tests of an open-hearth steel charge made for boiler plate. Sep.-Abdr.
1503. Boyd, C. R. The ores of Cripple Creek. Virginia. Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	A. Pinner.

Mittheilungen.

453. A. Goldberg: Zur titrimetrischen Stickstoffbestimmung in Nitro-, Azo- und Diazverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]
(Eingegangen am 13. August.)

Reiner Salpeter liefert bekanntlich nach der Will-Varrentrapp'schen Methode keine Spur Ammoniak. Da aber nach dieser Methode bei Zusatz von Reduktionsmitteln stets ein Theil des Nitratsstickstoffes in Ammoniak übergeführt wird, ist wohl zu erwarten, dass es durch besonders geeignete reducirende Zusätze, Mengenverhältnisse u. s. w. gelingen werde, den gesammten Stickstoff als Ammoniak zu erhalten und so die Will-Varrentrapp'sche Methode der Stickstoffbestimmung auch für Nitrate anwendbar zu machen.

Die diesbezüglichen Versuche haben bisher freilich noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt. R. Kissling¹⁾ wies nach, dass bei Zusatz von Natriumacetat keine richtigen Resultate erhalten werden, ebenso wurden bei Zusatz von Weinsäure oder Zucker nie richtige Werthe gewonnen. Die Methode von Ruffle (Substanz mit Kohle und Schwefel gemischt wird mit einem Gemenge von gleichen Theilen feinen Natronkalks und unterschwefligsauren Natriums verbrannt; der Stickstoffgehalt der angewendeten Menge Kohle ist in Abzug zu bringen) ist von Fassbender²⁾ geprüft und als ungenügend befunden worden. J. König und C. Böhmer³⁾ erhielten für chemisch reinen Kalisalpeter mit dem von Grete⁴⁾ empfohlenen Gemische gleicher Theile fein gepulverten Natronkalks und Kaliumxanthogenats bei Anwendung 40—50 cm langer Röhren gleichfalls zu niedrige und nicht einmal unter einander übereinstimmende Zahlen, ganz abgesehen davon, dass die Verbrennung nach Zusatz so bedeutender Mengen Xanthogenat eine recht langwierige und unangenehme Operation ist.

Ueberhaupt erschwert jeder beträchtlichere Zusatz organischer Substanz die Ausführung der Verbrennung, indem selbst bei Anwendung über 50 cm langer Röhren und möglichst vorsichtigem Erhitzen sehr leicht die Gasentwicklung zu stürmisch wird und eine Destillation unverbrannter organischer Substanz schwer zu vermeiden ist.

Aus diesem Grunde schien es mir auch geboten anorganische, nicht sublimirbare Mittel, welche in der Glühhitze mit dem Natriumhydroxyd des Natronkalks Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff entwickeln, zur Anwendung zu bringen.

Vermittelst Zinkstaub⁵⁾ erhielt ich in Uebereinstimmung mit Grete keine befriedigenden Resultate. Nachdem ich mich durch einen Vorversuch überzeugt hatte, dass ein Gemenge von Zinnsulfür mit Natronkalk in der Glühhitze Wasserstoff entwickelt, hoffte ich mit diesem Gemenge nach Analogie der Amidirung organischer Nitroverbindungen zum gewünschten Ziele zu gelangen. Das Zinnsulfür wurde durch Schwefelwasserstoff aus einer wässrigen Lösung von Zinnchlorür ausgefällt und nach wiederholtem Auswaschen mit viel heissem Wasser im Dampfschranke getrocknet. Beim Glühen von 10 g eines innigen Gemenges gleicher Theile nach obiger Angabe dargestellten Zinnsulfürs und Natronkalks konnten nach Austreiben der Luft ca. 300 cem

¹⁾ R. Kissling, Chem. Ztg. 6, 711.

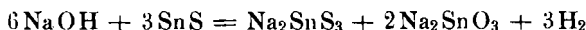
²⁾ Fassbender, Repert. f. analyt. Chem. 1882, No. 15.

³⁾ J. König, Repert. f. analyt. Chem. 1883, 3.

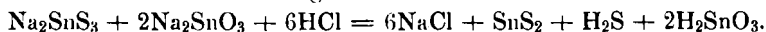
⁴⁾ Grete, diese Berichte XI, 1557.

⁵⁾ Die Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Versuchsstation Münster i./W. begonnen und im chem. Laboratorium der höheren Gewerbeschule zu Chemnitz fortgesetzt.

Wasserstoff über Bleiacetatlösung, von welcher gleichzeitig eine geringe Menge Schwefelwasserstoff zurückgehalten wurde, aufgefangen werden, und dürfte demnach die Reaction wesentlich im Sinne der Gleichung:



verlaufen, nach welcher sich bei Anwendung von 5 g Zinnsulfür (resp. 2.7 g Natronhydrat) 0.066 g oder ca. 750 ccm Wasserstoff ergeben würde. Der in Wasser lösliche Theil des Rückstandes im Verbrennungsrohre schied beim Versetzen mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein Gemenge von Zinnsulfid und Zinnsäure ab, etwa im Sinne der Gleichung:



Die reducirende Wirkung eines Gemenges gleicher Theile Zinnsulfür und Natronkalk machte sich bei der Verbrennung von Nitraten wohl auch bemerklich, indem bei Anwendung von 1—1.5 g Kalisalpeter und 40—50 cm langem Rohre 11—12.5 pCt. Stickstoff (nach der durch Zurücktitriren bestimmten Menge Ammoniak berechnet) erhalten wurden, während reiner Kalisalpeter 13.86 pCt. Stickstoff verlangt. Noch günstigere, freilich auch noch nicht befriedigend übereinstimmende Resultate erhielt ich, wenn ich dem Gemenge von gleichen Theilen Zinnsulfür und Natronkalk noch 5—10 pCt. gepulverten Schwefel zusetzte. Mit diesem Gemenge, welches für sich allein erhitzt neben Wasserstoff in reichlicher Menge Schwefelwasserstoff liefert, wurden unter anderen z. B. für Kalisalpeter gefunden 12.81 pCt., 13.53 pCt. Stickstoff, meistens jedoch — und zwar bei ganz normalem Verlauf der Verbrennung — fand ich noch 1—1½ pCt. Stickstoff zu wenig. Chemisch reines salpetersaures Ammon, welches 35.00 pCt. Stickstoff verlangt, ergab mit demselben Gemenge 33.7 pCt. und 33.9 pCt. Stickstoff.

War somit die Erwartung behufs quantitativer Bestimmung den Gesamtstickstoff der Nitrats in Ammoniak überführen zu können nicht bestätigt, so ermunterten die oben angeführten Resultate immerhin zu versuchen, ob sich mit Hülfe jenes Gemisches nicht wenigstens in organischen Nitro- und Azoverbindungen ¹⁾, die mit Natronkalk

¹⁾ Beim Verbrennen in einem 40—50 cm langen Rohr mit Natronkalk allein

	Gefunden		Berechnet
Nitrophenol . . .	9.42	9.54 N	10.07 N pCt.
Dinitrobenzol . .	10.69	12.8 N	16.67 N »
Pikrinsäure . . .	9.39	9.75 N	18.35 N »
Azobenzol . . .	9.47	9.93 N	15.38 N »
Azophenetol . .	9.66	— N	10.35 N »

allein verbrannt schon einen beträchtlichen Theil des Stickstoffs als Ammoniak liefern, der gesammte Stickstoff als Ammoniak erhalten liesse, um auch in diesen Körperklassen mit einer wenigstens für technische Zwecke genügenden Genauigkeit den Stickstoff titrimetrisch bestimmen zu können.

Der Erfolg war, soweit die Untersuchung bis jetzt ausgeführt werden konnte, in der That der gewünschte und gestatte ich mir eine Anzahl Beleganalysen beizufügen.

I. Nitroverbindungen.

Mischungsverhältniss des Gemenges¹⁾: 100 Theile Natronkalk, 100 Theile Zinnsulfür, 20 Theile Schwefel.

Die Verbrennungen wurden, sobald nicht anders bemerkt, in einem 40—50 cm langen Verbrennungsrohre von mittlerem Kaliber ausgeführt. Die Röhren wurden so beschickt, dass sich hinten eine circa 5 cm lange Schicht grober Natronkalk befindet, dann folgt eine 15 bis 20 cm lange Schicht des Gemenges, in welchem mittelst Mischungsdraht die fein gepulverte Substanz möglichst gleichmässig vertheilt wird, darauf eine 5—10 cm lange Schicht des Gemenges und vorn wieder grober Natronkalk. Das gebildete Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und mit Barytlauge²⁾ zurücktitrirt. Es ist darauf zu achten, dass vorn eine 15—20 cm lange Schicht Natronkalk bereits glüht, bevor unter der Substanz angewärmt wird; unter dem Bajonett ist von Anfang an zu erhitzen, um eine Destillation organischer Substanz nach hinten zu vermeiden. Die Verbrennung kann in einer Stunde beendet sein. Zum Schluss wurde stets noch ca. 1 L Luft durch Rohr und Vorlage gesaugt. Vor dem Titriren wurde schwach erwärmt, um etwa gelösten Schwefelwasserstoff zu verjagen. Für kohlenstoffreiche Mononitroverbindungen genügen bereits 30—40 cm lange Verbrennungsröhren.

¹⁾ Ebenso günstig erwies sich in mehreren Fällen das Verhältniss 120 Theile Natronkalk, 80 Theile Zinnsulfür und 10 Theile Schwefel. Der Natronkalk darf, weil er sonst beim Glühen mit Zinnsulfür zu leicht mit demselben zusammenschmilzt und das Rohr verstopft, nicht zu natronreich sein und muss vor Gebrauch frisch ausgeglüht werden, auch das Zinnsulfür muss möglichst trocken sein.

²⁾ Die Titirschwefelsäure enthielt pro Cubikcentimeter 0.025755 g SO₃.

20 ccm Titirschwefelsäure entsprachen 72.8 ccm Barytlauge,

10 ccm » » 36.5 ccm »

5 ccm » » 18.3 ccm »

1 ccm Barytlauge entsprachen demnach 0.0024868 g Stickstoff.

Paranitrosalicylsäure
Schmp. 228° (nach Dumas 8.07 pCt. N)

	I.	II.
Angew.	0.5397 g	0.6248 g
Vorgel.	36.5	36.5 ccm Barytl.
Zurück	19.5	16.7 » »
	17.0	19.8 ccm Barytl.

Gefunden

N	7.83	7.88 pCt.
---	------	-----------

Berechnet für $C_6 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ NO_2 \\ OH \\ H_3 \end{array} \right.$

N	7.66 pCt.
---	-----------

Nitrobenzol¹⁾
Sdp. 200–210°, gelbl. gefärbt

	I.	II.
Angew.	0.6660 g	0.4704 g
Vorgel.	72.8	36.5 ccm Barytl.
Zurück	44.4	15.7 » »
	28.4	20.8 ccm Barytl.

Gefunden

N	10.60	10.99 pCt.
---	-------	------------

Berechnet für $C_6H_5NO_2$

N	11.31 pCt.
---	------------

Orthonitrophenol, Schmp. 45°.

	I.	II.
Angew.	0.5113 g	0.7218 g
Vorgel.	72.8	72.8 ccm Barytl.
Zurück	52.0	44.2 » »
	20.8	28.6 ccm Barytl.

Gefunden

N	10.11	9.9 pCt.
---	-------	----------

Ber. für $C_6H_4OHNO_2$

N	10.07 pCt.
---	------------

Paranitrophenol, Schmp. 114°.

	I.	II.
Angew.	0.2355 g	0.7777 g
Vorgel.	72.8	72.8 ccm Barytl.
Zurück	63.2	41.1 » »
	9.6	31.7 ccm Barytl.

Gefunden

N	10.13	10.14 pCt.
---	-------	------------

Ber. für $C_6H_4OHNO_2$

N	10.07 pCt.
---	------------

Metadinitrobenzol, Schmp. 92.

	I.	II.
Angew.	0.5176 g	0.4801 g
Vorgel.	72.8	72.8 ccm Barytl.
Zurück	38.5	41.2 » »
	34.3	31.6 ccm Barytl.

Gefunden

N	16.67	16.37 pCt.
---	-------	------------

Pikrinsäure²⁾, Schmp. 122°.

	I.	II.
Angew.	0.2951 g	0.3192 g
Vorgel.	36.5	36.5 ccm Barytl.
Zurück	15.0	13.5 » »
	21.5	23.0 ccm Barytl.

Gefunden

N	18.12	18.32 pCt.
---	-------	------------

¹⁾ Die in einem offenen Kügelchen abgewogene Substanz hatte bei der Verbrennung, da sich ein Zertrümmern des Kügelchens nicht bewerkstelligen liess, im Innern desselben eine nicht unbedeutliche Menge (vielleicht stickstoffhaltige) Kohle abgesetzt.

²⁾ Für Pikrinsäure konnten stimmende Zahlen nur erhalten werden bei Anwendung von 60 cm langen Röhren für 0.2–0.4 g Substanz, bei möglichst gleichmässiger Vertheilung der Substanz und langsamer mindestens zwei Stunden andauernder Verbrennung. Noch einige unter Einhalten dieser Bedingungen ausgeführte Verbrennungen lieferten 17.92 pCt., 18.02 pCt., 18.11 pCt. N.

Ber. für $C_6H_4(NO_2)_2$
N 16.67 pCt.

Ber. für $C_6H_2OH(NO_2)_3$
N 18.35 pCt.

II. Azoverbindungen.

Die Erwartung, dass bei dieser Körperklasse (als den Amidverbindungen näher stehend) die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak durch Glühen mit Natronkalk und Zinnsulfür noch leichter als bei den Nitroverbindungen vor sich gehen würde, bestätigte sich zunächst wenigstens bei den einfachen Azoverbindungen nicht. Die sich bei der Ausführung der Operation ergebenden Schwierigkeiten sind aber hauptsächlich durch die leichte Sublimirbarkeit und chemische Indifferenz der Azokörper bedingt und erhält man selbst für den stickstoffreichsten Vertreter dieser Körperklasse, das Azobenzol, mit Hilfe des für Nitroverbindungen angewendeten Gemenges richtige Zahlen, sobald man nur das Rohr nicht unter 60 cm lang nimmt, die Verbrennung so leitet, dass eine Destillation farbloser organischer Substanz ¹⁾ entweder ganz vermieden oder auf ein Minimum beschränkt wird und von vorn herein darauf achtet, dass eine mindestens 25 cm lange Schicht Natronkalk bereits genügend erhitzt ist, bevor unter der Substanz angewärmt wird.

Durch mehrmaliges Destilliren und Umkrystallisiren gereinigtes Azobenzol von 66.5⁰ Schmelzpunkt lieferte folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Angew.	0.3282 g	0.4820 g	0.2965 g
Vorgel.	36.5	72.8	36.5 ccm Barytl.
Zurück	16.3	44.0	18.5 » »
	20.2	28.8	18.0 ccm Barytl.

¹⁾ Selbst bei vorsichtigstem Erhitzen ist es oft nicht möglich, die Destillation einer farblosen organischen Substanz vollständig zu vermeiden. Die sich dann allerdings in äusserst geringer Menge in der Vorlage absetzenden, fett glänzenden, an feste aromatische Kohlenwasserstoffe erinnernden weissen Blättchen erwiesen sich bei der qualitativen Prüfung stickstofffrei.

Sehr gern scheint aber gerade bei Azokörpern die Reduktion bloß bis zur Bildung aromatischer Monamine, welche sich bei Anwendung der gewöhnlichen Indicatoren der Titration entziehen, fortzuschreiten, und ist es, um den gesamten Stickstoff als Ammoniak zu erhalten, nöthig, dass vorn bereits eine längere Schicht Natronkalk sich im Glühen befindet, bevor unter der Substanz erwärmt wird, und dass die Verbrennung überhaupt möglichst langsam verlaufe.

Beim Beschießen des Rohres ist auch darauf zu achten, dass an der Glaswandung über dem Luftkanal keine Substanz, welche beim Erhitzen zum Theil unzersetzt destilliren würde, hängen bleibt.

	I.	Gefunden II.	III.	Berechnet für $C_6H_5N_2C_6H_5$
N	15.31	14.86	15.09	15.38 pCt.

Beim langsamen Verbrennen von Azobenzol in einem 60 cm langen Rohr mit Natronkalk allein wurden 9.39 pCt. und 9.75 pCt. Stickstoff erhalten.

Viel leichter als beim Azobenzol gelingt die titrimetrische Stickstoffbestimmung bei den kohlenstoffreicheren und weniger leicht sublimirbaren Azophenetolen und dem Orthoazoxyphenetol, und erhielt ich mittelst des reducirenden Gemenges und mit 40—50 cm langen Röhren folgende Zahlen:

Orthoazoxyphenetol, Schmp. 131 ^o .			
Angew.	0.3542 g		0.2695 g
Vorgel.	36.5 ccm Barytl.		36.5 ccm Barytl.
Zur.	21.8 » »		25.4 » »
	14.7 ccm Barytl.		11.1 ccm Barytl.
Orthoazoxyphenetol, Schmp. 103 ^o .			
	Gefunden		Ber. f. $C_6H_4OC_2H_5N$ $C_6H_4OC_2H_5N$
N	10.32	10.24	10.35 pCt.

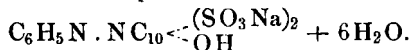
Angew.	0.4726 g	0.3250 g	0.3570 g
Vorgel.	36.5 ccm Barytl.	36.5 ccm Barytl.	36.5 ccm Barytl.
Zur.	18.3 » »	23.8 » »	22.6 » »
	18.2 ccm Barytl.	12.7 ccm Barytl.	13.9 ccm Barytl.
	Gefunden		Ber. f. $C_6H_4OC_2H_5N$ $C_6H_4OC_2H_5NO$
N	9.56	9.72	9.69

Beim Verbrennen in einem 40 cm langen Rohr nach der Will-Varrentrapp'schen Methode wurden gefunden für Orthoazoxyphenetol 8.70 pCt., 9.66 pCt. und in einem Falle bei Anwendung von nur 0.1444 g Substanz 10.16 pCt. Stickstoff, für Orthoazoxyphenetol 8.88 pCt. und 8.80 pCt. Stickstoff.

Da diese letzteren Zahlen aber den von der Formel geforderten schon ziemlich nahe kommen, während für Azobenzol ohne Zusatz von Zinnsulfür nur circa die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak erhalten wurde, liess sich vermuthen, dass für noch höher molekulare und kohlenstoffreichere Azokörper die Will-Varrentrapp'sche Methode wieder richtige Werthe liefern würde und nur für die einfachen Azoverbindungen die Anwendung eines Reduktionsgemisches nöthig sei.

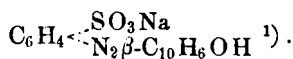
Dies schrittweise weiter zu verfolgen, war mir leider wegen Mangel an Material bisher unmöglich. Durch das liebenswürdige Entgegenkommen meiner Freunde, Herren Dr. L. Limpach in Höchst und Dr. F. Reingruber in Elberfeld, denen ich für gütige Ueberlassung reichlicher Mengen Materials, sowie für freundlichst ertheilte Instruktionen zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin, wurde ich aber wenigstens in den Stand gesetzt, mit den verschiedensten Azofarbstoffen eine Reihe vergleichender Stickstoffbestimmungen auszuführen, und scheint aus den bisherigen Resultaten allerdings hervorzugehen, dass für hochmolekulare gemischte Azoverbindungen ein Zusatz von Zinnsulfür zum Natronkalk keinen wesentlichen Einfluss auf das Resultat der Stickstoffbestimmung hat, und dass bei Anwendung von 0.2—0.4 g Substanz mit der Will-Varrentrapp'schen Methode Zahlen erhalten werden, die mit den nach der Dumas'schen Methode gewonnenen genügend übereinstimmen. Bei den Tropaeolinen scheint die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak übrigens schwieriger von statten zu gehen, als bei den meist auch kohlenstoffreicheren Chrysoïdinen, und erhielt ich bei jenen nur brauchbare Resultate bei Anwendung 50—60 cm langer Röhren und möglichst langsamer Verbrennung, während für letztere 40—50 cm lange Röhren genügen.

1. Benzolazonaphtholdisulfosaures Natrium,



Technisches Produkt, in schönen grossen Krystallen, erhalten zur Analyse lufttrocken und fein gepulvert verwendet.

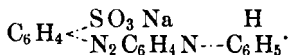
	Gefunden		Berechnet nach obiger Formel	
Na	8.61	(dabei etwas K.)	8.21	pCt.
H ₂ O	19.66	(bei 100° getrocknet)	19.28	» (für 6 H ₂ O).
	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.5137	0.2751 g	0.4333	0.3253 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	18.3	18.3 ccm Barytl.
Zur.	9.5	13.5 » »	10.5	12.4 » »
	Gefunden		Gefunden	
	N	4.26 4.34 pCt.	N	4.48 4.51 pCt.
	Nach Dumas verbrannt			
Angew.	1.2065		0.9895 g	
	54.2		45.0 ccm N	
	B = 740.5		B = 740.5 mm	
	T = 28.6		T = 28.6°	
	Gefunden			
	N	4.78	4.83 pCt.	

2. β -Naphtholazobenzolmonosulfosaures Natrium,

Technisches Produkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 100° getrocknet und fein gepulvert zur Analyse verwendet.

	Gefunden		Berechnet nach obiger Formel	
	Na	6.99	6.83	6.58 pCt.
	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.2694	0.2153 g	0.3190 g	Nach Dumas verbrannt 1.4320 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	18.3 ccm Barytl.	96.6 ccm N
Zur.	10.8	12.3 » »	9.3 » »	B = 741.5 mm
	7.5	6.0 ccm Barytl.	9.0 ccm Barytl.	T = 26°
	Gefunden		Gefunden	
N	6.93	6.93 pCt.	7.02 pCt.	Gefunden 7.30 pCt.

3. Phenylamidoazobenzolmonosulfosaures Natrium,

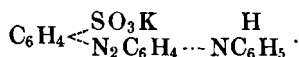


Technisches Produkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 100° getrocknet und fein gepulvert zur Analyse verwendet.

	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.3149	0.3297 g	0.2303	0.2401 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	18.3	18.3 ccm Barytl.
Zur.	4.6	4.0 » »	8.3	7.7 » »
	13.7	14.3 ccm Barytl.	10.0	10.6 ccm Barytl.
	Gefunden		Gefunden	
N	10.81	10.79 pCt.	N	10.78 10.88 pCt.
	Nach Dumas verbrannt			
Angew.	0.6077	0.5362 g		
	61.8	55.2 ccm N		
	T = 25	T = 26.6°		
	B = 741	B = 742.5°		
	Gefunden			
N	11.04	11.11 pCt.		

¹⁾ Trotz vorsichtigstem Erhitzen war hierbei das Auftreten eines geringen, in der Vorlage zu weissen Schüppchen erstarrenden Destillats kaum zu vermeiden; brauchbare Zahlen wurden nur erhalten bei Anwendung von 60 cm langen Röhren und sehr vorsichtig geleiteter Verbrennung.

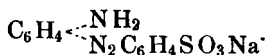
4. Phenylamidoazobenzolmonosulfosaures Kalium,



Technisches Produkt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 100° getrocknet und fein gepulvert zur Analyse verwendet.

	Gefunden		Berechnet für obige Formel	
K	10.41	10.75	9.98 pCt.	
	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.3004	0.2668 g	0.3012	0.2963 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	18.3	18.3 ccm Barytl.
Zur.	6.3	7.6 » »	6.1	6.3 » »
	12.0	10.7 ccm Barytl.	12.2	12.0 ccm Barytl.
	Gefunden		Gefunden	
N	9.97	9.97 pCt.	N	10.07 10.07 pCt.
	Nach Dumas verbrannt			
Angew.	0.5696 g		0.4100 g	
	55.1		38.9 ccm N	
	B = 740		B = 740 mm	
	T = 28		T = 28°	
	Gefunden			
N	10.32	10.15 pCt.		

5. Amidoazobenzolsulfosaures Natrium,



Technisches Produkt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 100° getrocknet und fein gepulvert zur Analyse verwendet.

	Gefunden		Berechnet für obige Formel	
Na	8.02		7.7 pCt.	
	Mit Natronkalk allein verbrannt		Mit Reduktionsgemisch verbrannt	
Angew.	0.2563	0.2604 g	0.5032	0.2732 g
Vorgel.	18.3	18.3 ccm Barytl.	36.5	18.3 ccm Barytl.
Zur.	4.9	4.9 » »	10.0	4.0 » »
	13.4	13.4 ccm Barytl.	26.5	14.3 ccm Barytl.
	Gefunden		Gefunden	
N	13.00	12.79 pCt.	N	13.10 13.02 pCt.
	Nach Dumas verbrannt			
Angew.	0.6009 g		0.3871 g	
	74.9		48.2 ccm N	
	T = 28		T = 29°	
	B = 740		B = 737.5 mm	
	Gefunden			
N	13.32	13.18 pCt.		

III. Diazoverbindungen.

Noch ziemlich stabile Diazoverbindungen, wie z. B. Diazosalicylsäure und Paradiazobenzolsulfonsäure (aus Sulfanilinsäure dargestellt), lieferten bei der Verbrennung mit dem Reduktionsgemische entweder kein oder nur geringe, einige Zehntelprocent nicht übersteigende Mengen Ammoniak. Die Diazoverbindungen verhalten sich also auch in dieser Beziehung vollkommen verschieden von den Azoverbindungen und dürfte zugleich damit bewiesen sein, dass der nach der Verpuffung der Diazokörper bleibende voluminöse Rückstand stickstofffrei ist.

Chemnitz, chemisches Laboratorium der höheren Gewerbeschule.

454. C. Bender: Dichteregelmässigkeiten normaler Salzlösungen.

(Eingegangen am 25. August.)

Eine grössere Untersuchung solcher Salzlösungen, welche in einem Liter bei 15° C. eine ganze Anzahl von Grammmolekülen enthalten, führte mich zu einem allgemeinen Gesetz, nach welchem die Dichte einer Salzlösung berechnet werden kann, wenn ihre Molekülzahl gegeben ist, d. h. wenn ihre Concentration ausgedrückt wird durch die Anzahl von Grammmolekülen des wasserfreien Salzes, welche in 1 L der Lösung bei 15° C. resp. 18° C. enthalten sind. Diese Berechnung setzt voraus, dass die Atome der Elemente oder auch gewisse Atomgruppen mit constanten, sogenannten Modularwerthen in Lösung gehen, welche für diese speciell gelten und von der Natur des zweiten Atomes oder der zweiten Atomgruppe unabhängig sind, mit welchem erstere Atome (Atomgruppen) zu einem Salze vereinigt erscheinen.

Für mässig concentrirte Lösungen und zwar für solche, welche neben 1 L Wasser 1 Aequivalent eines wasserfreien Salzes enthalten, hat C. A. Valson¹⁾ bereits solche Modulareigenschaften der Dichte und auch des Brechungsexponenten²⁾ nachgewiesen.

Diese Modulareigenschaften der Dichte finden sich bei den concentrirten Lösungen wieder und treten daselbst in einem allgemeineren (approximativen) Gesetze auf, für welches das C. A. Valson'sche nur ein specieller Fall ist.

Bezeichnet man mit μ die Molekülzahl einer beliebigen Salzlösung, mit $d_{\mu(\sigma)}$ die Dichte einer Salmiaklösung, welcher die gleiche Molekül-

¹⁾ Compt. rend. 77, 806.

²⁾ Compt. rend. 76, 224.