

Dass bei einer Reihe von Stickstoffbestimmungen, unter Benutzung gedachten Instrumentes neben dem gewöhnlichen Verfahren, entsprechend genaue Resultate erzielt worden sind, mag hiernach ohne spezielle Belege einfach erwähnt sein.

Hat man ein Gasvolum über Kalilauge oder dergleichen abzulesen, so bleibt das auf die Dampfspannung reinen Wassers normirte Geräth doch ohne Weiterungen nach wie vor anwendbar. Das zu messende Gasvolum darf dann freilich nicht streng unter atmosphärischem Druck abgelesen werden, sondern es ist dieser durch angemessene Niveaustellung der Sperrflüssigkeit in soweit zu modificiren, dass der Unterschied der Tensionen dadurch compensirt wird. Hierfür ist aber nächst einem gewöhnlichen Maassstab nichts weiter erforderlich als Kenntniss der Dampfspannung und des specifischen Gewichts der betreffenden Sperrflüssigkeit.

Beide Apparate sind von der Firma Dr. H. Geissler Nachf. Frz. Müller in Bonn nach vorstehenden Angaben sehr exakt ausgeführt worden. — Beiläufig sei darauf hingewiesen, dass auf das hier benutzte Princip auch ein für gewisse Fälle geeignetes Luftthermometer, desgleichen — mutatis mutandis — ein Barometer basirt werden könnte.

Poppelsdorf-Bonn, im December 1883.

Versuchsstation der landwirthschaftlichen Akademie.

4. U. Kreuzler und O. Henzold: Ueber die alkalische Reaction des Glases als Fehlerquelle bei Analysen u. s. w.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass gewisse der für Laboratoriumszwecke dienenden Glassorten durch siedendes Wasser bemerkbar angegriffen werden, ist schon wiederholt constatirt worden, so in neuerer Zeit zumal durch A. Emmerling und durch B. Tollens. Während die sehr ausführlichen Versuchsreihen Emmerling's¹⁾ hauptsächlich die Quantität des durch Wasser bzw. wässrige Flüssigkeiten Auflösbaren berücksichtigen, ist es unseres Wissens Tollens zuvörderst gewesen, der die alkalischen Eigenschaften der Einwirkungsprodukte hervorhob und auch eine einfache Vorrichtung zur Demonstration derselben angegeben hat²⁾.

Welche handgreiflichen Fehler und Täuschungen die alkalische Reaction des Glases unter Umständen herbeizuführen vermag, scheint indessen kaum ausreichend gewürdigt worden zu sein; wenigstens suchten wir vergeblich nach Angaben, welche den jüngst über diesen Gegenstand von uns gemachten unliebsamen Erfahrungen an die Seite zu stellen wären.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 257.

²⁾ Diese Berichte IX, 1540.

Anlässlich einer Wiederholung der Versuche von Kjeldahl, betreffend die Ammoniakbildung aus organischen Verbindungen durch Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat¹⁾ hatten Kontrollversuche mit reinen Ammoniaksalzen durchgehends zu hohe Resultate ergeben. Den Grund dafür in Unreinheiten der benutzten Reagentien zu suchen, schien um so näherliegend, als z. B. auch Kjeldahl eine Correktion für etwaigen Ammoniakgehalt der Schwefelsäure ausdrücklich vorsieht; fernerhin hätten die zur Verhütung des Stossens einzutragenden Zinkspähne bei ihrer Einwirkung auf die (im Handel kaum gänzlich salpeterfrei zu beschaffende) Natronlauge sehr wohl etwas Ammoniak liefern können. In der That liess sich durch blinde Destillationen unter Anwendung entsprechender Mengen der Reagentien eine Verminderung der Acidität des vorgelegten Säurequantums herbeiführen, welche dem vorher gefundenen Zuviel an Stickstoff hinlänglich genau entsprach, um einen anscheinend brauchbaren Correktionswerth daraus ableiten zu können, was durch folgende Beispiele belegt werden mag.

Je 10 ccm concentrirter Schwefelsäure, mit der erforderlichen Menge Natronlauge — ohne Zusatz eines Ammonsalzes — vorschriftsmässig destillirt, führten Sättigung der vorgelegten Säure insoweit herbei, als der Anwesenheit von 1.9—2.25—2.25, im Mittel 2.13 mg Stickstoff entsprechen würde²⁾. Für die folgenden Versuche kam chemisch reines Ammoniumsulfat [theoretischer Stickstoffgehalt 21.25 pCt.³⁾] zur Verwendung.

No.	Angewandtes Ammonsalz	Theoretischer Stickstoffgehalt	Gefundener Stickstoff		Abweichung von der Theorie		Corrigirte Werthe		Abweichung von der Theorie	
	g	mg	mg	pCt.	mg	pCt.	mg	pCt.	mg	pCt.
1.	0.8823	187.5	189.1	21.43	+ 1.6	+ 0.18	187.0	21.19	- 0.5	- 0.06
2.	0.9656	205.2	207.1	21.44	+ 1.9	+ 0.19	204.9	21.22	- 0.3	- 0.03
3.	0.4180	88.8	90.3	21.61	+ 1.5	+ 0.36	88.2	21.10	- 0.6	- 0.15
4.	0.3786	80.5	82.4	21.76	+ 1.9	+ 0.51	80.3	21.20	- 0.2	- 0.05

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. v. Fresenius 22, 366.

²⁾ Da die speciellen Belege sämmtlich mit aufzuführen hier nicht der Ort, mag nur im allgemeinen bemerkt sein, dass das benutzte Titrirverfahren als ein durch lange Erfahrung erprobtes bezeichnet werden darf.

³⁾ Berechnung gemäfs der Atomgewichte nach Lothar Meyer und Seubert.

Scheinen auch diese Zahlen unsere anfängliche Voraussetzung resp. die Berechtigung derartiger Correction vollauf zu bestätigen, so ergaben sich doch im weiteren Verlaufe der Arbeit zuweilen unerklärbare Widersprüche, der Verdacht, dass bei dem ziemlich lebhaften, dazu von Gasentwicklung begleiteten Sieden verstäubte Flüssigkeitheilchen trotz aller Vorsicht mit übergerissen sein möchten, erschien nunmehr um so begründeter, als sich bei näherer Prüfung eine oft noch auffallend stark alkalische Reaction auch der in den späteren Stadien übergehenden Tropfen herausstellte. Unser nächstes Streben blieb hiernach darauf gerichtet, durch Vervollkommnung des Destillirapparates dem vermeinten Uebelstand abzuhelpfen. Allein, wie mannichfach der Apparat auch modificirt wurde gemäss den Angaben von Kjeldahl¹⁾, Knublauch²⁾ u. A. —, ob wir kürzere oder längere Vorstösse, Fangvorrichtungen u. s. w. zur Verhütung des Ueberspritzens anbrachten: wir erreichten nicht, zu verhüten, dass erweislich ammoniakfreie, aber gleichwohl deutlich alkalische Destillate erzielt wurden.

Sobald sich zudem noch ergeben, dass eine Herabsetzung des (anfangs ziemlich erheblichen) Ueberschusses an Natronlauge auf das eben benöthigte Maass an der Intensität der Erscheinung nichts änderte, liess sich der vorher nur schüchtern gehegte Gedanke, es könne eine Zersetzung des Glases hier wirksam mitspielen³⁾, nicht mehr zurückweisen. In der That gab denn auch ein Kontrollversuch, für welchen der zuvor sorgfältig gereinigte Apparat lediglich mit destillirtem Wasser beschickt wurde, als unzweideutigste Antwort eine scharf alkalische Reaction der übergehenden Tropfen.

Ein Versuch, das Destillat zu titriren, führte zu Zahlenwerthen, die als »Stickstoff« berechnet hinter dem vorhin ermittelten Correctionswerth wenig zurückbleiben. Somit erscheint der Beweis erbracht, dass unsere fehlerhaften, bis um 0.5 pCt. zu hoch ausgefallenen Analysen keineswegs wesentlich bedingt waren durch Verunreinigungen der Reagentien, Ueberhitzen oder dergleichen, sondern dass sie so gut wie ausschliesslich auf die alkalischen Beiträge des Glases zurückgeführt werden müssen.

¹⁾ A. a. O. S. 375.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, 161.

³⁾ War solche Erscheinung auch an sich keine neue, so dürften doch die bisher darüber verlauteten Angaben von ihrer praktischen Tragweite kaum eine genügende Vorstellung geben. So spricht Tollens (l. c.) behufs Nachweis der alkalischen Reaction von »empfindlichem« Lackmuspapier, während bei unseren Wahrnehmungen die rohesten Hilfsmittel ausreichten.

Nachdem wir den seither benutzten Apparat¹⁾ durch einen ganz gleichen, aber in allen kritischen Theilen aus böhmischem Glase gefertigten ersetzt hatten, kamen mit den beregten alkalischen Tropfen auch alle sonstigen Schwierigkeiten alsbald in Wegfall: schwefelsaures Ammon lieferte jetzt ohne Weiteres die zu erwartende Menge (21.13 — 21.28 — 21.25 pCt. Stickstoff in 3 Versuchen); von anzubringender Correktion u. s. w. war nicht mehr die Rede.

Um über das Verhalten verschiedener Glassorten etwas näheren Aufschluss zu gewinnen, haben wir einige weitere Versuche in Angriff genommen, die, wenn, auch zur Zeit noch lückenhaft, zum mindesten doch bestätigen, wie sehr man bei der Auswahl des Glases selbst für sehr einfache Zwecke vorsichtig zu sein Grund hat. Wir bedienten uns langer Glasröhren von etwa 1—2 cm Weite, welche im Halse kleiner mit ca. 50 ccm Wasser beschickter Kochflaschen (aus hartem böhmischen Glas) derart befestigt waren, dass sie gleichsam als Rückflusskühler funktionirten. Wurde der Inhalt eines solchen Kölbchens in entsprechendem Sieden erhalten, auch nöthigenfalls durch Zusatz von reinem Wasser zeitweilig ergänzt, so ermöglichte eine derartige Anordnung successive erhebliche Wassermengen von ungefähr Siedetemperatur auf eine relativ grosse Glasfläche derart einwirken zu lassen, dass unmittelbar eine relativ concentrirte Lösung zu erwarten stand.

Die in der That mehr oder minder kräftig alkalische Beschaffenheit der Kölbcheninhalte wurde durch Titiren genauer festgestellt, und haben wir dieselbe, zum besseren Vergleich mit dem Früheren, in Stickstoffwerth ausgedrückt. Daneben findet sich der (dann beiläufig 4 mal höher erscheinende) Wirkungswerth auch als »Aetzkali« bezeichnet.

1) Leicht schmelzbares Thüringer Glas vom Charakter der gewöhnlichen Biegeröhren, Reagirgläser, Büretten, vor der Lampe gefertigter Apparate u. s. w. Eine wohlgereinigte Röhre von 129 cm Länge und 1.8 cm lichter Weite, mit 324 qcm innerer Wandfläche, lieferte bei 5 successive mit neuen Wassermengen wiederholten Operationen Lösungen, deren alkalimetrischer Effekt gleichkam:

¹⁾ Derselbe war zuletzt der in vieler Hinsicht sehr praktischen Anordnung Knublauchs (l. c.) angepasst, jedoch wurde ein langhalsiger Kolben gewählt, derselbe schief aufgestellt und zudem noch eine besondere Fangvorrichtung für etwa hoch aufspritzende Theilchen hinzugefügt.

nach 2 stündigem Kochen:	15.5 mg Stickstoff oder	62.0 mg Aetzkali
» weiteren 3 Stunden:	9.0 » » »	36.0 » »
» » 3 »	8.3 » » »	33.2 » »
» » 3 ¹⁾ »	5.2 » » »	20.8 » »
» » 3 »	5.2 » » »	20.8 » »

In zusammen 14 Stunden: 43.2 mg Stickstoff oder 172.8 mg Aetzkali.

2) Thüringer Glas, etwas minder leichtflüssig (für längeres Erhitzen fordernde Glasbläserarbeiten, als Hähne u. dergl. bevorzugt). Die 159 cm lange, 1 cm weite, daher 499 qcm innerer Wandfläche messende Röhre ergab eine Lösung entsprechend:

nach den ersten 3 Stunden:	4.8 mg Stickstoff oder	19.2 mg Aetzkali
» weiteren 3 »	3.8 » » »	15.2 » »
» » 3 ¹⁾ »	3.1 » » »	12.4 » »
» » 3 »	2.8 » » »	11.2 » »

nach zusammen 12 Stunden: 45.5 mg Stickstoff oder 58.0 mg Aetzkali.

3) Verbrennungsrrohr von böhmischem Glas, höchst strengflüssig. Länge 200 cm, Weite 1.8 cm, innere Wandfläche mithin 1130 qcm. Alkalische Wirkung entsprechend:

nach den ersten 3 Stunden:	1.04 mg Stickstoff oder	4.16 mg Aetzkali
» weiteren 3 »	1.04 » » »	4.16 » »
» » 3 ¹⁾ »	1.04 » » »	4.16 » »
» » 3 »	1.04 » » »	4.16 » »

nach zusammen 12 Stunden: 4.16 mg Stickstoff oder 16.64 mg Aetzkali.

4) Böhmisches, sog. Eisenschmelzrohr von ziemlich leichtflüssigem Glas. Länge 296 cm, Weite 1.5 cm, innere Wandfläche 1394 qcm.

Nach den ersten 3 Stunden:	1.97 mg Stickstoff oder	7.88 mg Aetzkali
» weiteren 3 »	2.14 » » »	8.56 » »
» » 3 »	1.97 » » »	7.88 » »

nach zusammen 9 Stunden: 6.08 mg Stickstoff oder 24.32 mg Aetzkali.

Es bestätigen diese Zahlen zunächst, dass das Material der in unseren Laboratorien gegenwärtig zumeist in Anwendung kommenden Röhren, Reagirgläser u. s. w. den Angriffen siedenden Wassers, bezw. von Wasserdämpfen in einem sehr hohen, man möchte sagen erschreckenden Grad unterliegt. Entsprechend den Erfahrungen Emmerling's (l. c.) zeigt sich auch hier zwar eine allmähliche Abnahme der Wirkung, allein diese bleibt auch nach längerer Zeit resp. bei wiederholt gebrauchtem Geräth noch hinreichend stark, um zu ernstern Be-

¹⁾ Die Röhre war zwischendurch 14 Tage lang, vertikal hängend und vor äusseren Einflüssen geschützt, sich selbst überlassen geblieben.

denken Anlass zu geben. — Des strengeren Vergleiches wegen haben wir die Ergebnisse unserer in der Grösse sehr ungleichen Röhren auf gleiche Angriffsflächen sowie gleiche Zeitdauer reducirt; letzteres in doppelter Weise, je nachdem man nur dem Einflusse der ersten 2—3 Stunden oder aber der gesammten Dauer der Einwirkung Rechnung zu tragen geneigt wäre.

Es beziffert sich hiernach der alkalimetrische Werth der innerhalb 1 Stunde von gleicher Fläche — 1000 qcm — in Lösung übergeführten Glasbestandtheile, ausgedrückt als »Stickstoff« wie folgt:

	Nach Maassgabe der ersten 2—3 Stunden mg	Nach Maassgabe der gesammten Versuchsdauer mg
Glassorte No. 1	24.0	9.5
» No. 2	3.2	2.4
» No. 3	0.3	0.3
» No. 4	0.5	0.5

Im Gegensatz zu den unerfreulichen Eigenschaften der Glassorte 1 und dem immerhin bedenklichen Verhalten von No. 2 bethätigen demnach die böhmischen Gläser auch hier ihre vielfach erprobte Widerstandskraft¹⁾. Interessant ist, dass das leicht schmelzbare Material No. 4 dem äusserst strengflüssigen Glas der Verbrennungsröhre keineswegs sonderlich nachsteht. In Ermangelung von Analysen mag dabei nur bemerkt sein, dass beide letztgenannten Glassorten vor dem Spektroskop sich als unzweideutige Kaligläser documentirten.

Zum Schlusse sei noch gestattet, einige quantitative Versuche kurz anzudeuten, mittelst deren sich Jedermann von der Richtigkeit des Gesagten bezw. von dem Charakter einer gegebenen Glassorte sofort überzeugen kann.

a) Man halte die Mündung der zu prüfenden Röhren, Reagirgläser, Kochflaschen u. s. w. so über einen beliebigen Dampfstrahl, dass das im Innern sich condensirende Wasser frei abtropfen kann. Wo nicht im ersten Moment, so doch sobald das Glas sich einigermaassen erwärmt hat, werden diese Tropfen das rohest bereitete Lakmuspapier, desgl. Curcuma u. s. w. intensiv färben. Wenigstens darf versichert werden, dass dieser Erfolg bei keiner der zur Zeit uns erreichbaren Glassorten, bei keiner Art von Gefäss ausblieb, — mit alleiniger Ausnahme des Glases böhmischer Herkunft. Am intensivsten pflegt sich die Reaktion bei den gemeinbin gebräuchlichen (und

¹⁾ Es muss noch daran erinnert werden, dass an obigen Zahlen das Kölbchen (ebenfalls von böhmischem Glas) mit einem nicht näher festgestellten Betrage participirt; ein Fehler, der für 1. und 2. ersichtlich ohne jede Bedeutung, die Werthe sub 3 und 4 aber relativ schon stärker belasten dürfte.

tagtäglich zum Kochen gebrauchten!) Reagireylindern einzustellen, und wir stehen nicht an zu vermuthen, dass diese scheinbar so harmlosen Geräthe manche recht gröbliche Täuschung dürften zu verantworten haben.

b) Erhitzt man in einem Probirrohr nicht gar zu unbillig stark aber deutlich geröthete Lakmustinktur zum gelinden Sieden, so wird in längstens einigen Minuten dieselbe tief blau sein. (Der Einwurf, dass flüchtige Säuren hier mitsprechen könnten, lässt sich durch Controlversuche mit böhmischem Glase vermeiden. — Oder man erhitzt reines Wasser und vermischt erst nach dem Erkalten mit Lakmus.)

c) Man bringe in das frisch ausgespülte und noch von Wasser benetzte Gefäss ein Stück rothes Lakmuspapier, so dass es sich der Wandung anhaftet, und stelle sodann das Ganze an einen warmen Ort, etwa auf die Platte des Wasserbades, schwach geheizten Zimmerofens oder dergl. Binnen einer halben Stunde und oft schon viel früher wird man das Papier tief gebläut finden. Bei Anwendung empfindlichen Lakmuspapiers und genügender Zeitdauer (24 Stunden z. B.) gelangt man meistens zu diesem Resultat auch ohne alles Erwärmen.

d) Werden, wie dies sehr häufig geschieht, mit Wasser gespülte Gefässe in der Wärme getrocknet, so vermögen sie nachher selbst kalten Flüssigkeiten, die man (in nicht übergrosser Menge) hineinbringt, eine sehr entschieden alkalische Reaktion zu ertheilen. Bei gewissen Glassorten verräth sich übrigens die lösende Wirkung des Wassers schon durch die trübenden Flecken und Streifen, welche beim Eintrocknen der letzten Flüssigkeitsreste verbleiben.

Angesichts vorstehender Thatsachen, zusammengehalten mit den bedeutsamen Wahrnehmungen, die W. Fresenius über den Arsengehalt des Glases unlängst bekannt gab¹⁾, kann man sich immer weniger der Einsicht verschliessen, dass das Material für das unentbehrlichste Werkzeug des Chemikers zur Zeit meist nicht den Anforderungen entspricht, die daran gestellt werden sollten, und dass eine Abhülfe nach dieser Richtung in hohem Grade erstrebenswerth ist.

Poppelsdorf-Bonn, im December 1883.

Versuchsstation der landwirthschaftlichen Akademie.

¹⁾ Zeitschrift für anal. Chemie 22, 397.