

# RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION MAASTRICHT.

---

## Het bepalen van nitraat-stikstof

DOOR

G. H. G. LAGERS.

(Ingezonden 22 Januari 1925).

---

Het bepalen van het gehalte aan stikstof als nitraat in meststoffen geschiedt aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht volgens de methode van SCHLÖSING. Hoewel met deze methode juiste uitkomsten worden verkregen, is het voor een contrôle-station gewenscht te kunnen beschikken over meerdere methoden om eenzelfde bestanddeel te bepalen. Daarom werd een nader onderzoek ingesteld naar de bruikbaarheid van de methoden van DEVARDA, ARND en ACKERMANN.

Eerst volge een beschrijving van de methoden.

### *Methode van SCHLÖSING.*

Deze methode berust op de inwerking van salpeterzuur op ferrochloride.

PELOUZE <sup>1)</sup> gebruikt een oplossing, die een bepaalde hoeveelheid ijzerchloruur bevatte. Hierbij wordt in de warmte het te onderzoeken nitraat gevoegd en na eenige minuten koken, wordt in de sterk te verdunnen heldere groene vloeistof het nog aanwezige ijzerchloruur met kaliumpermanganaat bepaald.

MOHR <sup>2)</sup>, ABEL en BLOXAM <sup>3)</sup> en vele anderen noemen als bezwaren, dat het stikstofoxyde door de aanwezigheid van lucht met den waterdamp weer salpeterzuur vormt, dat uit de verdunde ijzerchloruuroplossing het stikstofoxyde moeilijk volledig te verdrijven is en dat onder bepaalde omstandigheden salpeterzuur kan ontsnappen, voordat het ingewerkt heeft op het ferrochloride. FRESSENIUS <sup>4)</sup> ondervangt eenige kansen op onnauwkeurigheden door een waterstof- of koolzuurstroom toe te passen.

- 1) Journ. f. prakt. Chemie, 40, 324.
- 2) Lehrbuch der Titrimethode, I, 216.
- 3) Quart. Journ. of the chem. society, IX, 97.
- 4) Anleitung z. quantit. Chemie, 6e Aufl., I, 520.

2083668



BRAUN <sup>5)</sup> bepaalt niet de hoeveelheid overgebleven ferrochloride, maar de hoeveelheid gevormd tinchloruur; ook hij acht het door voeren van een koolzuurstroom gewenscht.

SCHLÖSING <sup>6)</sup> bepaalt de hoeveelheid gevormd gas, dat boven kwik en uitgekookte kalkmelk opgevangen, met zuurstof geoxydeerd en na een kwartier als vrij salpeterzuur met loog getitreerd wordt. Hij kookt de alkalische of neutrale zoutoplossing in een kolf ter verdrijving van de lucht, ook uit de buizen, die aan de kolf verbonden zijn en laat daarna de ijzerchloruuroplossing en het zoutzuur in de kolf zuigen. Nawasschen met zoutzuur volgt; de afvoerbuus eindigt in een ruimte met kwik en uitgekookte kalkmelk. Het gevormde stikstofoxyde wordt door een waterstofstroom naar dien ontvanger gedreven en daarna in de oxydatiekolf gebracht. FRESSENIUS <sup>7)</sup>, FRÜHLING <sup>8)</sup>, GROUVEN en SCHULZE <sup>9)</sup> vinden de resultaten dezer methode zeer bevredigend. REICHARD <sup>10)</sup> vangt het gas op in een klok, die door waterstof eerst bevrijd is van lucht en daarna met natronloog gevuld. Zijn wijziging der methode geeft te lage uitkomsten, waarschijnlijk tengevolge van het nog aanwezig zijn van zuurstof.

WULFERT <sup>11)</sup> meet het volume van het gevormde stikstofoxyde boven kwik en controleert de zuiverheid van het gas door absorptie in ijzerchloruur.

WILFARTH <sup>12)</sup> verandert de methode van SCHLÖSING. Hij is tegen het gebruiken van kwik, tegen de toepassing van natronloog, waarboven het stikstofoxyde opgevangen werd, omdat ook na uren koken nog lucht in de loog is en omdat stikstofoxyde niet geheel onoplosbaar in loog is. Verder acht hij de aanwezigheid van organische stoffen zeer bedenkelijk voor de bepalingen, omdat er indifferente gassen door kunnen ontstaan, zoodat omslachtige berekeningen noodig zijn.

GRANDEAU <sup>13)</sup> heeft de methode van SCHLÖSING omgewerkt tot een vergelijkingsmethode, waarbij de volumina stikstofoxyde vergeleken worden met het volume afkomstig uit een bekende hoeveelheid zuiver nitraat. De gasbuizen worden in water geplaatst en omdat deze een gelijke doorsnede en lengte hebben en er gezorgd is voor gelijke volumina gas in de buizen, is de invloed van de in het water opgeloste lucht gelijk. WAGNER <sup>14)</sup> beveelt

5) Journ. f. prakt. Chemie, **61**, 421.

6) Ann. de chim. et de phys. (3), **40**, 479.

7) Zeitschr. f. anal. Chemie, **1**, 39.

8) Landwirtsch. Versuchsst., **9**, 14 en 150.

9) Zeitschr. f. anal. Chemie, **6**, 364.

10) idem , **9**, 24.

11) idem , **9**, 400.

12) idem , **27**, 411.

13) GRANDEAU, Anal. chim. appl. à l'agriculture en Agriculturchemische Analyse, **31**.

14) P. WAGNER, Chem. Zeitung, 1864, n<sup>o</sup>. 37.

deze wijziging zeer aan, doch WILFARTH <sup>15)</sup>, uit vrees voor den invloed van organische stof, vindt het beter het stikstofoxyde te oxydeeren met een alkalische oplossing van waterstofsperoxyde en dan te titreeren. HAMPE <sup>16)</sup> gebruikt voor de analyse van springstoffen een zure oplossing van waterstofsperoxyde om salpeterig zuur te oxydeeren en bepaalt de hoeveelheid nitraat met een groote overmaat ferrochloride en zoutzuur. De lucht is met koolzuur gemakkelijk uit het apparaat te verdrijven; voornamelijk bij aanwezigheid van organische stoffen is dit van veel belang. Ook WARRINGTON <sup>17)</sup> wijst hier speciaal op. Het medegevoerde zoutzuur blijft grootendeels achter in een kouden ontvanger en een soda-oplossing bindt het overige. Vervolgens wordt het stikstofoxyde geleid in 10 ccm. verdunde natronloog, die waterstofsperoxyde bevat. De lucht, aanwezig in deze loog, veroorzaakt geen fout; omdat zij verdund is, heeft geen vorming van bicarbonaat plaats. Bij deze werkwijze in de koude ontstaat slechts zeer weinig nitriet <sup>18)</sup>. Na één tot anderhalf uur voegt men zwavelzuur toe, teneinde het nitriet te oxydeeren; door te koken verdrijft men het koolzuur en daarna volgt titreeren. Het koolzuur mag geen lucht bevatten, zoodat het aanbeveling verdient voor de bereiding zwavelzuur en gesmolten soda <sup>19)</sup> te gebruiken. Ook kan koolzuur bevrijd worden van zuurstof met behulp van ijzerchloruur of door koperchloruur <sup>20)</sup>, volgens WARRINGTON, of door chroomchloruur.

De aldus verkregen uitkomsten zijn zeer juist, zoodat de methode ook geschikt geacht wordt voor het onderzoek van Chilisalpeter.

LUNGE <sup>21)</sup> wijst er op, dat deze methode groote fouten kan veroorzaken bij het onderzoek van Chilisalpeter, indien deze stof kali bevat, terwijl WARRINGTON de aandacht vestigt op den invloed van organische stoffen, die ongewenschte ontledingen van het salpeterzuur kunnen veroorzaken, bijvoorbeeld vrije stikstof vormen en stikstofoxyde kunnen vasthouden. Vooral bij het opvangen der gassen boven natronloog kunnen destillaten ontstaan, die veel stikstofoxyde absorbeeren.

BÖHMER <sup>22)</sup> gebruikt bij de methode van SCHLÖSING een koolzuurstream, leidt het gasmengsel over een soda-oplossing en door een buis met calciumchloride en absorbeert het stikstofoxyde in

15) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind., 1883, 511; Versuchsstationen, 29, 439 en Zeitschr. f. anal. Ch., 23, 587.

16) Zeitschr. f. d. Berg u. Hüttenwesen, 31.

17) Journ. of the chem. society, 37, 468 en 41, 345; Zeitschr. f. anal. Ch., 23, 545.

18) Dit is in overeenstemming met de opvattingen van LUNGE: Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 11, 1232, 1643; 12, 357; 15, 495; salpeterigzuuranhydriet kan trouwens bestaan als gas.

19) KRESSLER, Stickstoffbest. Landw. Versuchsst., 31, 227.

20) Zeitschr. f. anal. Chemie, 23, 548.

21) Chem. Industrie, 1886, 369.

22) Zeitschr. f. anal. Chemie, 21, 212; 22, 20.

een bekende hoeveelheid chroomzuur, welke oplossing salpeterzuur bevat om krachtiger te absorbeeren.

WOLFF <sup>23)</sup> bepaalt de stikstof in nitroglycerine, dynamiet en springelatine door reductie met ferrochloride en zoutzuur in TIEMANN's apparaat.

MOHR <sup>24)</sup> vindt, dat voor het binden van het koolzuur het beste te gebruiken is natronloog van 1,2 à 1,25 s.g., waarin zich geen natriumcarbonaat-kristallen afscheiden.

WILDT en SCHEIBE <sup>25)</sup> vinden het een bezwaar van de methode, waarbij gasvolumina vergeleken worden, dat indifferente gassen ontstaan, waardoor b.v. bij het onderzoek van plantensappen fouten optreden. De methode, zooals BÖHMER haar toepast, noemen zij te omslachtig en gecompliceerd.

WILFARTH <sup>26)</sup> bereikt met de methode van BÖHMER minder goede resultaten, wat hij toeschrijft aan de oplosbaarheid van koolzuur in het chroomzuurmengsel; na uren lang lucht doorleiden is het koolzuur pas verdreven en een constant gewicht bereikt. Hij raadt daarom aan waterstof te gebruiken in plaats van koolzuur. Het gasmengsel leidt hij door een oplossing van gekristalliseerde soda (20 %), daarna door 10 ccm. gestelde natronloog. Aldus kan hij controleeren, of al het zoutzuur gebonden is en of geen vorming van salpeterzuur door diffusie van de zuurstof uit de absorptiekolf heeft plaats gehad. Het stikstofoxyde komt daarna in een absorptie-apparaat, waar het strijkt over 20 ccm. waterstofsuroxyde, gemengd met 20 ccm. gestelde natronloog. Wanneer het gas door deze vloeistof ging, zou het namelijk te vlug ontleed worden en daarom leidt hij pas het laatste gedeelte er door heen. Vervolgens wordt in den ontvanger overmaat zwavelzuur geschonken om de kleine hoeveelheid salpeterig zuur, die gevormd is, te oxydeeren. Men verdrijft het koolzuur door koken en titreert na afkoeling met natronloog.

WARRINGTON <sup>27)</sup> heeft een voorschrift gegeven en een apparaat gemaakt voor het bepalen van kleine hoeveelheden nitraatstikstof; veel zorg wordt daarbij besteed aan het verkrijgen van koolzuur, vrij van lucht. Hij meet het gasvolume boven kwik, zoowel na behandeling met kaliloog als na absorptie. De absorptie in ferrochloride-oplossing vindt hij niet volledig en daarom prefereert hij behandeling met zuurstof en pyrogalluszuur boven kaliloog; hierbij moet gezorgd worden voor een kleine overmaat zuurstof, anders kan koolmoonoxyde bij de absorptie met pyrogalluszuur gevormd worden. Door deze werkwijze is het geen bezwaar, dat

23) Corr. Bl. des Vereins anal. Chemiker.

24) Zeitschr. f. anal. Chemie, 23, 26.

25) Zeitschr. f. anal. Chemie, 23, 151.

26) Landw. Versuchsst., 19, 439.

27) Journ. of the chem. soc., 37, 468 en 41, 345.

organische stoffen aanwezig zijn. Wanneer nitrieten aanwezig zijn, raadt hij aan ze eerst met waterstofsperoxyde of kaliumpermanganaat te oxydeeren tot nitraten.

WAGNER <sup>28)</sup> gebruikt voor de nitraatbepaling een kolf met dubbel doorboorde stop, waardoor een kleine vultrechter en een afvoerbuis voor gas gaan. Hij laat 10 ccm. van een oplossing van een zekere hoeveelheid zuiver salpeter langzaam door het vultrechttertje in de kolf vloeien, waarin zich een overmaat van kokende ferrochloride-oplossing met zoutzuur bevindt en uit welke de lucht vooraf door koken der vloeistof verdreven is. Het vultrechttertje wordt tweemaal met 10 ccm. 25-percentig zoutzuur nagespoeld. Overeenkomstig geschiedt met eenige te onderzoeken salpeteroplossingen en tenslotte weer met de eerste oplossing. De meetbuizen met het gas worden in een grooten cylinder met water overgebracht en de volumina gas onder gelijken druk en temperatuur afgelezen.

De methode met vergelijkingsvloeistoffen vindt in DE KONINCK <sup>29)</sup> een warm voorstander. Hij verricht meer bepalingen met eenzelfde hoeveelheid ferrochloride door tinchloruur in te gieten, waardoor het ferrochloride geregenereerd wordt, volgens NIHOUL. Dit eischt veel zorg en de afvoerbuis is vrij gecompliceerd in verband met het opvangen van het gas boven kwik. DAVIDSON <sup>30)</sup> heeft de methode van DE KONINCK eenigszins gewijzigd.

KRATSCHEMER <sup>31)</sup> past wel hetzelfde principe toe, maar hij verdrijft de lucht uit het apparaat door de nitraatoplossing te koken. Daarna laat hij een kokend mengsel van ijzerchloruur en geconcentreerd zoutzuur bij de oplossing loopen en vangt hij het gevormde gas in een meetbuis boven kwik of natronloog op.

GLASER <sup>32)</sup> voorkomt de fout, ontstaan door de oxydatie van een gedeelte van het stikstofoxyde door de zuurstof in de afsluitvloeistof, door kaliumjodide (1 %) te gebruiken; joodwaterstofzuur en salpeterigzuur vormen jodium, stikstofoxyde en water, zoodat de vorming van salpeterigzuur wordt belet. Indien bij de bepaling betrekkelijk veel koolzuur is ontstaan, wordt het afgescheiden gas in de meetbuis met natronloog behandeld. Hij vindt het niet noodig tevens een oplossing van zuiver nitraat te gebruiken. PFEIFFER en RIEKE <sup>33)</sup> krijgen met kaliumjodide-oplossing als afsluitvloeistof geen bevredigende resultaten.

28) Chem. Zeitung, 7, 1475 en 1710; 8, 649.

29) Traité de chim. anal. minerale, qual. et quant.

30) Chem. news, 81, 97.

31) Zeitschr. f. anal. Chemie, 26, 108.

32) idem, 31, 285.

33) idem, 42, 612.

PFEIFFER en THIEMANN <sup>34)</sup> leiden uit hun onderzoekingen af, in overeenstemming met de bevindingen van HASELHOFF <sup>35)</sup>, dat bij de methode van SCHLÖSING onder bepaalde omstandigheden elementaire stikstof kan ontstaan, al hebben zij dit gas nooit kunnen vinden.

STANEK <sup>36)</sup> vangt het gevormde gas op boven loog, meet het volume, absorbeert het stikstofoxyde in een verzadigde oplossing van ferrosulfaat of in een alkalische oplossing van kaliumpermanganaat en brengt de hoeveelheid overblijvend gas in mindering voor de berekening.

Verscheidene onderzoekers zijn van meening, dat bij de methode van SCHLÖSING de aanwezigheid van organische stoffen in meerdere of mindere mate de resultaten van het onderzoek beïnvloedt. Voor meerdere publicaties over deze materie zij verwezen naar die van WOLFF <sup>37)</sup>, FRÜHLING en GROUVEN <sup>38)</sup>, SCHULZE H. en E. <sup>39)</sup>, E. <sup>40)</sup>, WULFERT <sup>41)</sup>, EDER <sup>42)</sup>, R. HÖHMANN <sup>43)</sup>, WARRINGTON <sup>44)</sup>, WEIL en CITRON <sup>45)</sup>, LIECHTI en RITTER <sup>46)</sup>, WILFARTH <sup>47)</sup>. In TIEMANN-GÄRTNER'S Handbuch zur Untersuchung der Wasser, 4e druk, 1895, bl. 177—178, wordt verklaard, dat onder andere de aanwezigheid van organische verbindingen, die in water kunnen voorkomen, geen storenden invloed uitoefent. Op bl. 180 blijkt, dat WALTER en GÄRTNER zich, evenmin als LIECHTI en RITTER, kunnen vereenigen met het gebruik van een oplossing van kaliumjodide (1 %), door GLASER aangeraden.

SCHLÖSING <sup>48)</sup> heeft ook speciaal gelet op den invloed van organische stoffen en hem blijkt, dat zij, afgezien van eenige, die in het geheel geen invloed uitoefenen op de nauwkeurigheid van de salpeterbepaling, wel een fout veroorzaken, doch deze is, bij gebruik van groote hoeveelheden ferrochloride, zoo klein, dat zij verwaarloosd kan worden. Het verdient evenwel steeds aanbeveling de organische stoffen vóór de bepaling te verwijderen.

WARRINGTON <sup>49)</sup>, LIECHTI en RITTER <sup>50)</sup> verwijderen de zuurstof uit het apparaat door vóór de eigenlijke bepaling te koken met

- 
- 34) Landw. Versuchsst., 46, 1.  
 35) Zeitschr. f. anal. Chemie, 34, 625.  
 36) Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen, 25, 356.  
 37) Landw. Versuchsst., 1, 123.  
 38) idem, 8, 471 en 9, 9. Zeitschr. f. anal. Ch. 6, 473.  
 39) idem, 9, 434.  
 40) idem, 10, 125.  
 41) idem, 12, 164. Zeitschr. f. anal. Ch., 9, 400.  
 42) Zeitschr. f. anal. Chemie, 16, 295.  
 43) idem, 5, 233; 23, 147.  
 44) Journ. of the chem. society, 37, 468; 41, 345.  
 45) Virchows Archiv f. path. Anat. u. Phys., 1885, 175.  
 46) Zeitschr. f. anal. Chemie, 42, 205.  
 47) idem, 27, 411.  
 48) Journ. f. prakt. Chemie, 62, 154. FRESSENIUS, quant. Anal. 6e druk, I, 522.  
 49) Journ. of the chem. soc., 37, 468; 41, 345.  
 50) Zeitschr. f. anal. Chemie, 42, 205.

een weinig nitraatoplossing, ferrochloride-oplossing en zoutzuur. LIECHT en RITTER <sup>51)</sup> vinden, dat organische en anorganische stoffen bij de methode van SCHLÖSING eenigen invloed uitoefenen. Ook dient er aan gedacht te worden bij het verdrijven van de lucht, met een nitraathoudende vloeistof, dat een oplossing, die kaliumnitraat en ammoniumsulfaat bevat, bij verhitting zuur gaat reageeren, wat verlies aan salpeterzuur kan geven. Zij vinden het daarom in dat geval beter met nitraatvrije loog alkalisch te maken.

KREUSLER <sup>52)</sup> prefereert het meten van het volume van het verkregen gas boven titreeren. Bovendien kan bij de oxydatie salpeterigzuur ontstaan, welks zouten alkalisch reageeren, dus tot fouten bij het titreeren aanleiding geven.

BAUMANN <sup>53)</sup> constateert, dat hoeveelheden salpeterzuur kleiner dan 5 mgr., met de methode van SCHLÖSING niet goed zijn te bepalen. LIECHT en RITTER echter krijgen goede resultaten zelfs bij minder dan 1 mgr. salpeterzuur.

Van de onderzoekingen van LIECHT en RITTER worde ook nog genoemd, dat zij het gevormde gas, opgevangen boven kwik, nader onderzocht hebben. Zij gebruiken een oplossing in water van 20 gr. watervrij natriumsulfiet en 2 gr kaliumhydroxyde per 100 ccm., welke manier het eerst is toegepast door DIVERS <sup>54)</sup>. Het voordeel boven het gebruik van ferro-oplossingen is, dat bij het schudden het kwik niet in fijn verdeelden toestand geraakt. Nooit is het hun gelukt een gas te verkrijgen, dat geheel geabsorbeerd wordt, al is het overblijvende, hoogstens 0,1 ccm., van geen beteekenis.

KNORRE en ARNDT <sup>55)</sup> doen onderzoekingen over het leiden van mengsels van stikstofoxyde en waterstof over platinazwam en over palladiumzwam (methode van WINKLER). Daarbij blijkt, dat niet alleen ammoniak naast water gevormd wordt, zoodat zij aanraden het gasmengsel zeer langzaam te leiden door de platina-capillair van DREHSCHMIDT. Ook stikstofoxydule is op deze wijze gemakkelijk te reduceeren. Uit de volumina voor en na de contractie en uit de hoeveelheid gevormde stikstof, respectievelijk gebruikte waterstof, is de samenstelling te berekenen van mengsels stikstofoxyde en -oxydule naast stikstof.

ALIDA HUIZINGA <sup>56)</sup> heeft de methode van SCHLÖSING uitgewerkt om in drainage- en regenwater nitriet- en nitraatstikstof te be-

51) Zeitschr. f. anal. chemie, 43, 168.

52) Landw. Versuchsst., 31, 312.

53) idem, 33, 290.

54) Journ. science coll. imp. univ. Tokio, deel 11, I, 1898, bl. 11: absorption of nitric oxide in gas-analysis.

55) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin, 32, 2136.

56) Zeitschr. f. anal. Chemie, 51, 273.



palen. Aangezien het bepalen van zulke geringe hoeveelheden stikstof voor het onderzoek van meststoffen geen groote beteekenis heeft, worden van hare uitvoerige onderzoekingen alleen de volgende resultaten vermeld. Bij het werken met vergelijkingsvloei-stoffen moet de vlam onder de ontwikkelingskolf niet te groot zijn en moet de afvoerbuis voor het gevormde gas niet te ondiep in het water uitmonden.

#### *Methode van DEVARDA.*

Van de methoden ter bepaling van nitraatstikstof, waarbij de stikstof gereduceerd wordt tot ammoniak, beveelt MEISSL<sup>57)</sup> aan de methode van DEVARDA. Het principe is reduceeren van het salpeterzuur door een legering van 45 deelen aluminium, 50 deelen koper en 5 deelen zink tot ammoniak, die, na destillatie in zuur van bekende sterkte, door titratie bepaald wordt. Men voegt bij elkander 50 ccm. oplossing, bevattende 0,5 gr. nitraat, 60 ccm. water, 5 ccm. alcohol, 50 ccm. kaliloog (s.g. 1,3) en 2—2,5 gr. fijn gemalen legering. De gassen, die de destillatiekolf verlaten, passeeren glasparels om overspatten van loog te voorkomen, voordat zij in de afvoerbuis zijn, die naar den ontvanger leidt. Men verwarmt eerst matig om de reactie te laten intreden. Na een half uur neemt de waterstofontwikkeling af en is de reactie geëindigd. Nu wordt weer verwarmd om den ammoniak volledig te verdrijven. De eerste 10 minuten is de destillatie vrij zwak en, nadat het resterende zink opgelost is, wordt zij levendiger. Deze laatste destillatie is in ruim 10 minuten afgelopen.

Wanneer stikstofhoudende organische stoffen aanwezig zijn, kan de methode niet toegepast worden.

DEVARDA<sup>58)</sup> wijzigt later de legering in 59 % aluminium, 39 % koper en 2 % zink; deze werkt krachtiger en wordt door de loog sterker aangetast. Bij 50 ccm. salpeteroplossing (10 gram —1 liter) wordt in een Erlenmeijerkolf van 1000 ccm. inhoud gevoegd 150 ccm. water, 5 ccm. alcohol, 20 ccm. kaliloog (s.g. 1,3) en 2 gr. poedervormige legering.

De verdere behandeling blijft ongewijzigd.

Zijn tevens stikstofhoudende, organische stoffen aanwezig, dan gebruikt men 50 ccm. waterige of zoutzurige oplossing, en voegt na eventueele neutralisatie toe 230—250 ccm. water, 5 ccm. alcohol, 2—2,5 gr. legering en 15 ccm. kaliloog. De destillatie mag hoogstens 25 minuten duren en het gehalte aan salpeter niet meer dan 0,5 gr. bedragen. De reductie geschiedt langzamer en duurt ongeveer 1 uur. De verdunde, ongeveer 0,2 procentige loog ontwikkelt geen ammoniak uit de organische stoffen.

57) Landw. Versuchsst., 42, 97.

58) Oesterr. Ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft d. Centralvereins f. Rübenzuckerind. in der Oesterr.-Ung. Monarchie 1897.

*Methode van ARND.*

ARND <sup>59)</sup> gebruikt een legering, bestaande uit 60 % koper en 40 % magnesium om nitraatstikstof vlug te reduceeren tot ammoniakstikstof. Op zuiver water werkt de legering slechts in zeer geringe mate ontledend; in de kookhitte is de inwerking iets sterker. De toevoeging van sulfaten of nitraten der alkaliën of aardalkaliën veroorzaakt geen belangrijke waterstofontwikkeling, doch bij aanwezigheid van alkali- of aardalkalichloride heeft in de kookhitte een stormachtige en langdurige ontleding plaats, speciaal bij magnesiumchloride; de vloeistof reageert alkalisch door het gevormde magnesiumhydroxyde. Met behulp van de legering en een magnesiumchloride-oplossing verkrijgt ARND resultaten bij het onderzoek van nitraten, die beantwoorden aan de theoretische hoeveelheid.

Voor stoffen, die naast organisch gebonden stikstof, ammoniak-, nitraat- en nitrietstikstof bevatten, past ARND eerst zijn methode toe en met hetgeen achter blijft bij de destillatie, die van KJELDAHL.

NOLTE <sup>60)</sup> gebruikt bij de methode van ARND 50 mgr. nitraatstikstof, opgelost in 250—300 ccm. water, 5 ccm. magnesiumchloride-oplossing (20 %) en  $\pm$  3 gr. ARND-legering. Hij verhit dadelijk op volle vlam en destilleert 200—250 ccm. af in voorgelegd zuur. Bij onderzoek van grootere hoeveelheden nitraatstikstof, tot 100 mgr., neemt men 5 gr. legering.

PILZ <sup>61)</sup> verkrijgt bij toepassing van deze methode bevredigende uitkomsten, wanneer de destillatie langer duurt en het mengsel in de kolf bijna droog gedampt wordt.

*Methode van ACKERMANN.*

KUHLMANN <sup>62)</sup> heeft gevonden, dat ijzeroxyduulhydraat uit een salpeteroplossing in de warmte ammoniak doet ontstaan, onder vorming van zwart oxyde. Daarom werd bij de bepaling van ammoniak gewaarschuwd voor de aanwezigheid van ijzeroxyduulzouten, indien tevens salpeterzuur aanwezig was:  $\text{HNO}_3 + 8\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{NH}_3 + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

ACKERMANN <sup>63)</sup> onderzoekt een salpeteroplossing, die 10 gr. per 500 ccm. bevat, door 50 ccm. te mengen met 30 ccm. natronloog, s.g. 1,33, en 130 ccm. ferrosulfaatoplossing, die 40 gr. stof bevat (308 gr. per 1 L.). In de destillatiekolf wordt ter vermijding van stooten tevens nog ferr. pulv. of reduct. gedaan. De kolf wordt voorzien van een spatbol. Wanneer de vloeistof begint te koken, verwijderd men de vlam om de reactie te temperen en de

59) Zeitschr. f. angew. Chemie, 30, I, 169.

60) Zeitschr. f. anal. Chemie, 60, 167.

61) Zeitschr. f. d. landw. Vers. wesen in Deutsch-Oesterreich, 1919, bl. 180.

62) Gmelin—Kraut, III, 301.

63) Chem. Zeitung, 22, 690.

verwarming wordt weder voortgezet, als de vloeistof van den ontvanger in de koelbuis begint te stijgen. De destillatie duurt een half uur. Een blinde moet voor deze methode vastgesteld worden.

Het volume van de over te destilleeren vloeistof bedraagt ongeveer 160 ccm. De hoeveelheid vloeistof in de destillatiekolf kan ook verdubbeld of verdrievoudigd worden door water toe te voegen, wat toegepast wordt bij het bepalen van kleinere hoeveelheden salpeterzuur. Bij grootere verdunning werkt het ijzeroxyduulhydraat zwakker en zijn de uitkomsten te laag, want de gewenschte concentratie treedt bij langer durende destillatie niet in, omdat dan het oxyduulhydraat niet volumineus blijft en onwerkzaam wordt.

Het komt bij deze methode nauwkeurig aan op de hoeveelheid toe te voegen loog. De voorgeschreven hoeveelheid bedraagt slechts weinig meer dan noodig is voor het ferrosulfaat en dan heeft de reductie krachtig plaats. Een flinke overmaat loog werkt ongunstig, vooral bij kleine hoeveelheden salpeter. Alkalischloriden, sulfaten en acetaten oefenen geen ongewenschten invloed uit, wijnsteenzure zouten verhinderen de reductie evenals alkaliphosphaten, wat van belang kan zijn bij het onderzoek van samengestelde meststoffen.

Wanneer de ferrosulfaatoplossing gemengd wordt met 1 gr. kalisalpeter, een hoeveelheid zuiver phosphorzuur, overeenkomende met 1 gr. phosphorpenoxyde en met de loog, wordt bij verwarming het grauwgroene neerslag niet zwart, de ammoniak wordt zeer langzaam ontwikkeld, zoodat tot aan het einde toe het destillaat alkalisch reageert.

De storende invloed van het phosphorzuur wordt voorkomen door de phosphorzuurhoudende nitraatoplossing te mengen met zooveel oplossing van calciumchloride als noodig is om het phosphorzuur te precipiteeren. Van de loog, die onder omzwenken toegevoegd wordt om het vasthechten van het phosphaat aan het glas te verhinderen, is een weinig meer noodig door het calciumchloride. Daarna wordt de ferrosulfaatoplossing en het ijzer toegevoegd.

Bij het in den aanvang genoemde onderzoek kwam het ons gewenscht voor de methode van SCHLÖSING ook te controleeren. Zij wordt toegepast volgens de wijziging van GRANDEAU; derhalve leidt men het gehalte aan nitraatstikstof van bij voorbeeld een monster Chilisalpeter af uit het volume gas, dat vergeleken wordt met de hoeveelheid gas, afkomstig van een zoogenaamde standaard-oplossing. Van de monsters wordt 16,5 gr. in water opgelost tot 500 ccm., evenals van zuiver natriumnitraat. Veelal wordt in plaats van natriumnitraat gekozen kaliumnitraat voor de standaard-oplossing, omdat dit zout gemakkelijker chemisch zuiver

TABEL I.

*Methode van*

De oplossing bevat 39,25 gr. kaliumnitraat per 1 L.: respectievelijk  
Geanalyseerd werd 10 ccm. = 0,3925 gr.

Uitgekookt gedestilleerd water.				Gedestilleerd water.				Leiding	
Gevonden ccm. NO.	Temperatuur in °C.	Barometer- stand.	Normaal vol. NO.	Gevonden ccm. NO.	Temperatuur in °C.	Barometer- stand.	Normaal vol. NO.	Gevonden ccm. NO.	Temperatuur in °C.
93,6	15	74,95	86,01	94,4	15	74,95	86,74	95,4	15
93,0	15	74,95	85,46	93,8	15	74,95	86,19	94,4	15
93,4	15	74,95	85,82	93,4	15	74,95	85,82	95,8	15
92,1	14	75,85	86,06	92,1	14	75,85	86,06	93,3	14
92,1	14	75,85	86,08	92,2	14	75,85	86,15	92,9	14
93,1	14	75,85	86,99	93,0	14	75,85	86,90	92,6	14
90,8	12,5	76,85	86,56	90,4	12,5	76,85	86,17	90,8	12,5
91,2	12,5	76,85	86,94	90,3	12,5	76,85	86,08	90,6	12,5
90,1	12,6	76,85	85,89	91,0	12,5	76,85	86,75	91,4	12,5
93,4	13,5	74,95	86,42	93,7	13,5	74,95	86,69	94,0	13,5
92,7	13,5	74,95	85,77	92,6	13,5	74,95	85,87	93,4	13,5
92,5	13,5	74,95	85,58	93,8	13,5	74,95	86,78	93,0	13,5
91,2	15	76,3	85,34	91,2	15	76,3	85,34	92,5	15
91,3	15	76,3	85,43	91,1	15	76,3	85,25	91,9	15
90,7	15	76,3	84,87	91,2	15	76,3	85,34	92,8	15
93,0	14	75,85	86,90	92,3	14	75,85	86,24	92,6	14
91,9	14	75,85	85,87	93,9	14	75,85	87,74	93,2	14
92,1	14	75,85	86,06	93,8	14	75,85	87,64	93,0	14
90,0	9,5	75,22	85,06	90,7	9,5	75,22	85,72	91,4	9,5
91,3	9,5	75,22	86,28	90,7	9,5	75,22	85,72	92,3	9,5
90,7	9,5	75,22	85,72	90,6	9,5	75,22	85,63	91,7	9,5
92,6	14,9	75,43	85,68	92,8	14,9	75,43	85,87	93,6	14,9
92,8	14,9	75,43	85,87	92,8	14,9	75,43	85,87	93,1	14,9
93,0	14,9	75,43	86,05	92,7	14,9	75,43	85,78	93,9	14,9
93,7	16	75,64	86,51	95,0	16	75,64	87,71	94,3	16
94,0	16	75,64	86,79	94,6	16	75,64	87,34	95,2	16
94,1	16	75,64	86,88	94,9	16	75,64	87,62	95,0	16
91,3	16,2	77,12	85,89	91,4	16,2	77,12	85,99	91,6	16,2
90,5	16,2	77,12	85,14	91,3	16,2	77,12	85,89	92,0	16,2
93,4	16	75,98	86,63	93,7	16	75,98	86,91	93,9	16
93,1	16	75,98	86,35	92,3	16	75,98	86,08	93,9	16
93,6	16	75,98	86,82	92,3	16	75,98	86,06	93,5	16
96,3	18,1	74,0	86,09	96,6	18,1	74,0	86,35	97,2	18,1
96,8	18,1	74,0	86,53	96,4	18,1	74,0	86,18	97,3	18,1
97,0	18,1	74,0	86,71	96,4	18,1	74,0	86,18	97,2	18,1
95,0	17,8	75,37	86,65	93,3	17,8	75,37	85,56	94,3	17,8
93,3	17,8	75,37	85,10	93,7	17,8	75,37	85,47	95,0	17,8
93,9	17,8	75,37	85,65	93,6	17,8	75,37	85,38	94,2	17,8
94,0	18	74,95	85,17	94,4	18	74,95	85,53	—	—
94,5	18	74,95	85,62	94,5	18	74,95	85,62	—	—
95,6	18	74,95	86,62	95,2	18	74,95	86,26	—	—
93,1	15,8	75,39	85,74	93,3	15,8	75,39	86,98	94,8	15,8
93,0	15,8	75,39	85,65	93,6	15,8	75,39	86,20	94,6	15,8

SCHLÜSUNG.  
 uitgekookt gedestilleerd-, gedestilleerd-, leiding- en regenwater.  
 kal. niraat = 87,01 ccm. stikstofoxyde.

water.

Barometer-stand.	Normaal vol. NO.	Gevonden ccm. NO.	Regenwater.		Opmerkingen.
			Temperatuur in °C.	Barometer-stand.	
74,95	87,06	93,3	15	74,95	versch bereid. 1 week oud. 2 weken oud. 3 weken oud. 4 weken oud. 5 weken oud. 6 weken oud. 7 weken oud. 8 weken oud. 9 weken oud. 10 weken oud. 11 weken oud. 12 weken oud. 13 weken oud. 14 weken oud.
74,95	86,74	93,4	15	74,95	
74,95	88,08	94,0	15	74,95	
75,85	87,18	92,1	14	75,85	
75,85	86,80	92,0	14	75,85	
75,85	85,52	91,9	14	75,85	
76,85	86,56	90,5	12,5	76,85	
76,85	85,37	90,4	12,5	76,85	
76,85	87,13	90,5	12,5	76,85	
74,95	86,97	93,5	13,5	74,95	
74,95	86,42	93,1	13,5	74,95	
74,95	86,04	93,2	13,5	74,95	
76,3	86,55	91,6	15	76,3	
76,3	85,99	90,8	15	76,3	
76,3	86,84	91,2	15	76,3	
75,85	86,52	93,4	14	75,85	
75,85	87,08	91,9	14	75,85	
75,85	86,90	92,8	14	75,85	
75,22	86,38	90,8	14	75,22	
75,22	87,23	91,2	14	75,22	
75,22	86,66	90,6	14	75,22	
75,43	86,61	91,2	9,5	75,43	
75,43	86,15	91,2	9,5	75,43	
75,43	86,89	90,6	9,5	75,43	
75,04	87,06	93,0	14,9	75,04	
75,04	87,90	93,8	14,9	75,04	
75,04	87,71	93,4	14,9	75,04	
77,12	86,18	94,2	16	77,12	
77,12	86,55	94,0	16	77,12	
77,12	87,71	94,3	16	77,12	
75,98	87,10	91,3	16	75,98	
75,98	86,55	91,4	16	75,98	
75,98	87,71	91,4	16	75,98	
74,0	86,59	92,7	16,2	74,0	
74,0	87,10	93,6	16,2	74,0	
74,0	86,72	92,6	16,2	74,0	
75,37	86,59	96,4	16	75,37	
75,37	86,98	97,7	16	75,37	
75,37	86,89	96,4	16	75,37	
—	86,01	93,3	18,1	—	
—	86,65	93,2	18,1	—	
—	85,92	93,5	18,1	—	
75,39	94,6	17,8	74,0	75,39	
75,39	94,1	17,8	74,0	75,39	
75,39	94,7	17,8	74,0	75,39	
—	93,7	18	74,95	—	
—	—	18	74,95	—	
—	—	18	74,95	—	
—	—	15,8	75,39	—	
—	—	—	85,10	—	
—	—	—	85,01	—	
—	—	—	85,28	—	
—	—	—	85,71	—	
—	—	—	85,26	—	
—	—	—	85,30	—	
—	—	—	86,29	—	

is te verkrijgen; in dit geval lost men het aequivalente gewicht, 19,625 gr., op tot 500 ccm.

Voor het oplossen van de te onderzoeken monsters gebruikt men gewoonlijk leidingwater, dat in Maastricht veel koolzuur bevat. De mogelijkheid is niet uitgesloten, dat dit gas met het stikstof-oxyde in de gasmeetbuis opgevangen wordt, zoodat bij het gebruik van een standaard-oplossing, bereid met uitgekookt gedestilleerd water, de gasvolumina van de monsters te groot en de eruit berekende gehaltecijfers te hoog zouden zijn. Dit bezwaar wordt misschien niet geheel ondervangen door ook leidingwater te gebruiken bij de bereiding van de standaard-oplossing, omdat zulk een oplossing, die vrij oud kan worden, geleidelijk koolzuur kan verliezen.

Met uitgekookt gedestilleerd water, gedestilleerd-, leiding- en regenwater werden daarom standaard-oplossingen gemaakt en éénmaal per week werd daarop de methode van SCHLÖSING toegepast gedurende 14 weken.

De resultaten zijn vermeld in tabel n<sup>o</sup>. 1. Het blijkt, dat de invloed van het koolzuurgehalte, althans wanneer dit blijft beneden het gehalte van het leidingwater, van weinig beteekenis is.

De methode van DEVARDA werd als volgt toegepast: van een oplossing van Chilisalpeter in leidingwater (10 gr.—500 ccm.) werd 25 ccm. in een destillatiekolf (inhoud ongeveer 700 ccm.) gemengd met 150 ccm. water, 5 ccm. alcohol, 20 ccm. natronloog (s.g. 1,33)<sup>64</sup>) en 2 gr. legering. Na ongeveer 10 minuten werd verwarmd. De destillatie werd vrij ver doorgezet, behalve bij de bepalingen, die nader zijn aangegeven onder „Opmerkingen” in tabel n<sup>o</sup>. 2. De soort toegevoegd water is ook bevatten wederom 39,25 gr. per L. en gebruikt werd voor n<sup>o</sup>. 1 bij de destillatie gedestilleerd water, voor n<sup>o</sup>. 2 gedestilleerd water, ARND en ACKERMANN aangegeven in tabel n<sup>o</sup>. 2. De uitkomsten varieerden sterk; naast vrij goede resultaten (afwijking van de uitkomsten van ACKERMANN gevonden (0,4—0,5 of meer % verschil).

De legering was vrij grof gemalen; daarom werd een gedeelte gezeefd door een zeef, die aan het Rijkslandbouwproefstation dient voor de bepaling van fijnmeel in Thomasphosphaatmeel en natuurlijke fosphaten. De afstand der draden is 0,17 m.M. en de grootte der mazen 0,029 m.M<sup>2</sup>.

<sup>64</sup>) De methode van ACKERMANN schrijft loog van deze sterkte voor; eenvoudigheidshalve gebruikten wij één soort loog, waarvan immers de toe te voegen hoeveelheid willekeurig gekozen kon worden.

Zoowel met de aldus verkregen fijne en grove legeringen werden eenige oplossingen van Chilisalpeter onderzocht (zie de 4 laatste kolommen van tabel n°. 2), waarbij bleek, dat bij het gebruik van de genoemde hoeveelheid legering de fijnheidsgraad veel invloed heeft.

Het volgende onderzoek betrof het bepalen van de hoeveelheid fijne legering, die noodig is bij het onderzoek van 1 gr. natriumnitraat.

De oplossing van kaliumnitraat n°. 1 bevatte 39,25 gr. p.L.; 15 ccm. dezer oplossing kwam dus overeen met 0,495 gr. natriumnitraat. De oplossing van kaliumnitraat n°. 2 bevatte 20 gr. p.L.; in 50 ccm. zat dus 1 gr. kaliumnitraat. De oplossing van kaliumnitraat n°. 3 bevatte 23,7879 gr. p.L., zoodat 50 ccm. correspondeerde met 1 gr. natriumnitraat. Steeds werd leidingwater gebruikt.

Uit de in tabel n°. 3 verzamelde resultaten blijkt, vooral wat betreft de oplossing van kaliumnitraat n°. 3, dat 2 gr. gezeefde legering niet voldoende is. Bij het titreeren waren noodig 112,7 en 110,9 ccm.  $\frac{n}{10}$ , terwijl verbruikt had moeten worden 117,65 ccm.

Vervolgens werd nagegaan de invloed van het toe te voegen water. Genomen werden bij eenzelfde hoeveelheid loog, zijnde 20 ccm. natronloog (s.g. 1,33), stijgende quanta legering. Volgens de resultaten, vermeld in tabel n°. 3 en verkregen bij het onderzoek van de kaliumnitraatoplossing n°. 2, zou meer dan 4 gr. legering waarschijnlijk niet genomen behoeven te worden; daarom werd  $4\frac{1}{2}$  gr. als maximum aangenomen.

TABEL II.

Soort oplossing kaliumnitraat en n°. van het monster Chilisalpeter.	Methode van Schlösing. % N.	Methode van ARND.				Methode van ACKERMANN.			
		Geanalyseerd in gr.	Getitreerd in n zuur. ccm. 10	Correctie in n zuur. ccm. 10	% N.	Geanalyseerd in gr.	Getitreerd in n zuur. ccm. 10	Correctie in n zuur. ccm. 10	% N.
Kal. nitr. n°. 1	—	0,495	58,80	0,95	16,37	0,495	58,05	3,65	15,40
id. 2	—	0,495	58,70	0,95	16,34	0,495	58,70	3,65	15,58
id. 3	—	0,495	58,65	0,95	16,33	0,495	58,60	3,65	15,55
id. 4	—	0,495	58,50	0,95	16,29	0,495	58,55	3,65	15,54
id. 1	—	0,495	58,35	0,95	16,25	0,495	57,40	3,80	15,17
id. 2	—	0,495	58,55	0,95	16,30	0,495	57,35	3,80	15,16
id. 3	—	0,495	57,55	0,95	16,02	0,495	57,45	3,80	15,18
id. 4	—	0,495	57,80	0,95	16,09	0,495	56,45	3,80	14,90
7442 a . . . .	15,52	0,5	54,95	0,95	15,13	0,5	58,35	3,55	15,35
b . . . .	15,64	0,5	54,15	0,3	15,09	0,5	57,40	3,65	15,06
7471 a . . . .	15,64	0,5	55,35	0,95	15,24	0,5	58,55	3,55	15,41
b . . . .	15,52	0,5	54,05	0,3	15,06	0,5	57,35	3,65	15,05
7472 a . . . .	15,67	0,5	55,55	0,95	15,30	0,5	59,10	3,55	15,57
b . . . .	15,56	0,5	54,35	0,3	15,14	0,5	57,90	3,65	15,20
7473 a . . . .	15,40	0,5	55,05	0,95	15,16	0,5	58,15	3,55	15,30
b . . . .	15,39	0,5	53,75	0,3	14,98	0,5	57,20	3,65	15,00
7474 a . . . .	15,16	0,5	53,70	0,95	14,78	0,5	56,95	3,55	14,96
b . . . .	15,17	0,5	52,60	0,3	14,65	0,5	55,80	3,65	14,61
7475 a . . . .	15,48	0,5	55,10	0,95	15,17	0,5	58,25	3,55	15,33
b . . . .	15,60	0,5	54,00	0,3	15,05	0,5	57,20	3,65	15,00
7476 a . . . .	15,61	0,5	54,90	0,95	15,12	0,5	57,80	3,55	15,20
b . . . .	15,42	0,5	53,55	0,3	14,92	0,5	56,90	3,65	14,92
7512 a . . . .	15,62	0,5	55,15	0,95	15,19	0,5	57,85	3,55	15,21
b . . . .	15,64	0,5	54,40	0,3	15,16	0,5	57,70	3,65	15,14
7513 a . . . .	16,01	0,5	57,95	0,95	15,72	0,5	59,60	3,55	15,71
b . . . .	15,85	0,5	55,20	0,3	15,38	0,5	58,40	3,65	15,34
7542 a . . . .	15,77	0,5	55,20	0,95	15,20	0,5	58,95	3,55	15,52
b . . . .	15,68	0,5	54,65	0,3	15,23	0,5	57,90	3,65	15,20
7543 a . . . .	15,87	0,5	56,50	0,95	15,57	0,5	59,35	3,55	15,64
b . . . .	15,68	0,5	55,10	0,3	15,35	0,5	58,40	3,65	15,34
7544 a . . . .	16,08	0,5	57,60	0,95	15,87	0,5	60,35	3,55	15,92
b . . . .	16,03	0,5	55,70	0,3	15,52	0,5	59,40	3,65	15,62



Methode van DEVARDA.				Methode van ARND: fijne legering % N.	Methode van DEVARDA: fijne legering % N.	Methode van ARND: groeve legering % N.	Methode van DEVARDA: grove legering % N.	Opmerkingen.
Geanalyseerd in gr.	Getitreerd in n. zuur. com. 10	Correctie in n. zuur. com. 10	% N.					
0,495	53,35	0,65	14,92	—	—	—	—	De bepalingen, waarvan de uitkomsten gemerkt zijn met 1), zijn niet zoo ver afgedestilleerd als de overige. De bepalingen in de monsters Chilisalpeter zijn in duplo verricht. De letter <i>a</i> vóór de rij uitkomsten geeft aan, dat leidingwater is gebruikt. Dit water is steeds gebruikt bij het onderzoek van de monsters Chilisalpeter n°. 7474 en volgende, volgens de „methode ARND, fijne legering” en bij het onderzoek van de andere monsters Chilisalpeter, volgens de „methode ARND, grove legering”. De overige bepalingen zijn verricht met gedestilleerd water. Voor de bepalingen, waarvan de uitkomsten in de 4 laatste kolommen zijn opgegeven, is steeds 0,5 gr. gebruikt.
0,495	58,15	0,65	16,27	—	—	—	—	
0,495	58,30	0,65	16,32	—	—	—	—	
0,495	58,30	0,65	16,32	—	—	—	—	
0,495	57,45	0,65	16,06	—	—	—	—	
0,495	57,60	0,65	16,12	—	—	—	—	
0,495	57,55	0,65	16,10	—	—	—	—	
0,495	57,35	0,65	16,05	—	—	—	—	
0,5	55,35	0,65	15,32	15,37	15,34	15,03	14,26	
1,0	109,40	0,3	15,28	15,13 1)	15,03 1)	15,02 1)	13,58 1)	
0,5	55,70	0,65	15,43	15,35	15,37	15,02	14,70	
1,0	109,35	0,3	15,28	15,07	15,09	15,10	13,69	
0,5	56,05	0,65	15,52	15,47	15,38	15,13	15,05	
1,0	110,95	0,3	15,51	15,24	15,03	15,13	13,93	
0,5	55,20	0,65	15,28	15,23	15,23	14,92	14,64	
1,0	109,35	0,3	15,28	15,03	15,00	14,96	13,24	
0,5	53,65	0,65	14,84	14,98 1)	14,92 1)	—	—	
1,0	106,80	0,3	14,92	14,83	14,78	—	—	
0,5	52,70	0,65	14,53	15,35	15,40	—	—	
1,0	109,60	0,3	15,31	15,33	15,16	—	—	
0,5	54,40	0,65	15,06	15,26	15,30	—	—	
1,0	108,90	0,3	15,21	15,21	14,99	—	—	
0,5	55,55	0,65	15,38	15,38	15,44	—	—	
1,0	110,20	0,3	15,40	15,40	15,17	—	—	
0,5	56,65	0,65	15,69	15,80	15,79	—	—	
1,0	109,0	0,3	15,23	15,72	15,64	—	—	
0,5	56,0	0,65	15,51	15,55	15,59	—	—	
1,0	115,15	0,3	15,53	15,50	15,40	—	—	
0,5	56,60	0,65	15,63	15,59	15,66	—	—	
1,0	111,70	0,3	15,61	15,52	15,51	—	—	
0,5	57,65	0,65	15,97	15,92	15,93	—	—	
1,0	114,15	0,3	15,95	15,82	15,71	—	—	

TABEL III.

Methode van

Soort oplossing of n°. van het monster Chilisalpeter.	Geanalyseerd.	Gebruikte hoeveelheid fijne legering, in gr.	Getitreerd in ccm. $\frac{n}{10}$ zuur.		
Kal. nitr. n°. 1, gebonden moet worden 58,23 ccm. $\frac{n}{10}$ zuur.	15 ccm. = 0,495 gr. NaNO <sub>2</sub> .	0,25	11,20		
		0,375	17,80		
		0,5	23,00		
		0,625	29,50		
Kal. nitr. n°. 1, gebonden moet worden 116,46 ccm. $\frac{n}{10}$ zuur.	30 ccm. = 0,99 gr. NaNO <sub>2</sub> .	0,5	25,00	24,60	
		0,75	38,05	38,40	
		1,0	52,45	51,60	
		1,25	68,40	68,90	
Kal. nitr. n°. 2, gebonden moet worden 98,90 ccm. $\frac{n}{10}$ zuur.	50 ccm. = 1 gr. KNO <sub>3</sub> .	1,5	80,45	81,20	85,45
		2,0	99,35	99,20	99,25
		2,5	99,15	99,15	99,30
		3,0	99,10	98,20	98,70
		3,5	98,30 1)	95,30	99,35
		4,0	99,05	98,85	99,35
		6,0	99,05	99,70	98,65
		2,0	93,50 2)	99,10	
		2,5	97,90 2)	99,10	
		3,0	97,80 2)	99,00	
		3,5	97,90 2)	99,05	
		4,0	97,55 2)	99,05	
		6,0	97,05 2)	98,70	
		13152 Kal. nitr. n°. 1, te binden 116,46 ccm. $\frac{n}{10}$ zuur.	50 ccm. = 1 gr. NaNO <sub>2</sub> .	2,0	100,60 2) 13)
2,0	101,10 12)			108,30 3)	
2,0	105,40 2) 12)			116,90 3)	
2,0	105,75 12)			116,65 3)	
Kal. nitr. n°. 2, te binden 98,90 ccm. $\frac{n}{10}$ zuur.	50 ccm. = 1 gr. KNO <sub>3</sub> .	2,0	66,80 4)		
		2,0	92,65 5)		
		2,0	99,0 6)		
		2,0	97,40 7)		
		2,0	93,85 8)		
Kal. nitr. n°. 3, gebonden moet worden 117,64 ccm. $\frac{n}{10}$ zuur.	50 ccm. = 1 gr. NaNO <sub>2</sub> .	2,0	112,70 9)	110,90 10)	
		3,0	116,25 9)	119,35 10)	
		4,0	115,60 9)	117,30 10)	
		2,0	110,60 11)	108,25	
		3,0	117,70 11)	117,75	
		4,0	116,60 11)	117,40	

DEVARDA.

Correctie, <i>niet</i> in rekening gebracht.	Opmerkingen.
0,6—0,8	1) Het restant in de destillatiekolf bevatte ammoniak.
0,6—0,8	2) Inplaats van 150 ccm. werd 175 ccm. water in de destillatiekolf geschonken.
0,6—0,8	3) Bij deze bepalingen werd 4 gr. legering gebruikt.
0,6—0,8	4) Nadat in de kolf de vloeistoffen en legering gedaan waren, werd 15 minuten gewacht, daarna 1/2 uur zwak verwarmd en vervolgens gedestilleerd.
0,6—0,8	5) Nadat in de kolf de vloeistoffen en legering gedaan waren, werd 5 minuten gewacht, daarna 1/2 uur zwak verwarmd en vervolgens gedestilleerd.
0,6—0,8	6) Nadat in de kolf de vloeistoffen en legering gedaan waren, werd zeer zwak voorgewarmd, gedurende 1/2 uur, daarna gedestilleerd.
0,6—0,8	7) Nadat in de kolf de vloeistoffen en legering gedaan waren, werd 1/2 uur zwak verwarmd, daarna gedestilleerd.
0,6—0,8	8) Nadat in de kolf de vloeistoffen en legering gedaan waren, werd direct met volle vlam verhit en gedestilleerd.
0,6—0,8	9) Nadat in de kolf de vloeistoffen en legering gedaan waren, werd 15 minuten zeer zwak verwarmd, daarna gedestilleerd.
0,6—0,8	10) Nadat in de kolf de vloeistoffen en legering gedaan waren, werd 1/2 uur zeer zwak verwarmd, daarna gedestilleerd.
0,6—0,8	11) Nadat in de kolf de vloeistoffen en legering gedaan waren, werd 1/2 uur zwak verwarmd, daarna gedestilleerd.
0,6—0,8	12) Het destillaat bleef alkalisch, dus de reductie was niet geëindigd. De zeer lage uitkomst, gemerkt met 4) werd gecontroleerd door 30 ccm. kaliumnitraatoplossing n°. 1 = 0,99 gr. $\text{NaNO}_3$ op dezelfde wijze te behandelen; deze hoeveelheid zou $116,46 \text{ ccm. } \frac{n}{10}$ zuur moeten binden, doch er werd slechts 97,25 ccm getitreerd. Bij de bepalingen, verricht in de oplossing van kaliumnitraat n°. 3 werd, nadat de destillatie ongeveer 1/2 uur geduurd had, de reactie van de overgaande druppels opgenomen. Nadat de reactie neutraal geworden was, werd met de destillatie doorgegaan, doch het destillaat afzonderlijk opgevangen. De links genoteerde resultaten van de in duplo verrichte bepalingen zijn afkomstig van bepalingen, waarbij de doorgezette destillatie een alkalische reactie gaf, beantwoordende aan $0,4—1,85 \text{ ccm. } \frac{n}{10}$ . Bij de bepalingen, welke resultaten rechts genoteerd werden, trad onder deze omstandigheden alleen een alkalische reactie op bij het gebruik van 2 gr. legering. Deze cijfers zijn aangegeven in de correctie-rubriek.
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,6—0,8	
0,9	0,9
1,1	0,0
1,35	0,0
1,85	1,85
0,4	0,0
0,75	0,0

Voor het onderzoek werd gebruikt een oplossing van kaliumnitraat, die per L. 23,7879 gr. bevatte. Zij is dus equivalent aan een natriumnitraatoplossing, welke 20 gr. p.L. inhoudt, zoodat 50 ccm., d. i. de hoeveelheid, die steeds gebruikt werd, evenveel stikstof bevatte als 1 gr. natriumnitraat.

De resultaten zijn vermeld in tabel n°. 4.

TABEL IV. *Methode van DEVARDA.*

Rubriek n°.	Toegevoegd		Getitreerd in ccm. <sup>n</sup> 10 zuur.	Rubriek n°.	Toegevoegd		Getitreerd in ccm. <sup>n</sup> 10 zuur.
	ccm. leiding-water.	gr. fijne legering.			ccm. leiding-water.	gr. fijne legering.	
1	50	2	116,20	4	50	3,5	116,00
	75	2	114,85		75	3,5	117,35
	100	2	114,10		100	3,5	116,35
	125	2	109,30		125	3,5	117,15
	150	2	104,75		150	3,5	118,25
	200	2	100,75		200	3,5	118,75
2	50	2,5	115,20	5	50	4	116,85
	75	2,5	113,30		75	4	116,60
	100	2,5	117,60		100	4	117,50
	125	2,5	117,85		125	4	117,45
	150	2,5	117,85		150	4	117,85
	200	2,5	116,05		200	4	118,20
3	50	3	117,45	6	50	4,5	113,15
	75	3	117,50		75	4,5	116,90
	100	3	117,95		100	4,5	116,25
	125	3	118,05		125	4,5	115,30
	150	3	118,05		150	4,5	118,05
	200	3	118,10		200	4,5	118,50

Opmerkingen: Tegen het einde der destillatie van de 3 eerste bepalingen in rubriek n°. 1 waren de laatste druppels nog alkalisch. Er was toen nog slechts 10—15 ccm. vloeistof in de destillatiekolf.

Blinde bij 150 en bij 175 ccm. water, bij 2 en bij 4 gr. legering steeds 0,8 ccm.

Het blijkt, dat, bij gebruik van 2 gr. fijne legering, toevoeging van grootere hoeveelheden water lagere uitkomsten geeft. Bij gebruik van 2½ gr. legering worden in het algemeen de uitkomsten hooger met het toenemen van het volume water en bij gebruik van 3 gr. legering is dit verschijnsel duidelijker. Ook de rubrieken n°. 4, 5 en 6 toonen, dat grootere verdunning met water hoogere uitkomsten geeft.

Dit was aanleiding den invloed na te gaan van de toe te voegen hoeveelheden loog, zoowel bij aanwezigheid van 50 als van 200 ccm. water en 50 ccm. nitraatoplossing; deze quanta water zijn de kleinste en de grootste, die bij het vorig onderzoek werden gebruikt.

TABEL V. *Methode van DEVARDA.*

Toegevoegd			Getitreerd, in cem. $\frac{n}{10}$ zuur.	Correctie, in cem., niet in aanmerking genomen.	Toegevoegd			Getitreerd, in cem. $\frac{n}{10}$ zuur.	Correctie, in cem., niet in aanmerking genomen.	Opmerkingen.
cem. leiding- water.	cem. natron- loog.	gr. legering.			cem. leiding- water.	cem. natron- loog.	gr. legering.			
50	7	2	117,00 1)		200	20	3	118,00	0,95	1) De reactie van het destil- laat was bij het eindigen der destillatie nog alkalisch; er was toen slechts 10—15 cem. vloeis- stof over.
200	27	2	98,90		200	20	3	117,95		
50	50	2	99,80		200	27	3	118,45		
200	50	2	89,70		200	27	3	118,05		
50	7	2,5	117,30		150	14	3,5	117,95		
300	27	2,5	114,30		150	14	3,5	117,90		
50	50	2,5	118,40 1)		150	20	3,5	118,20		
200	50	2,5	108,25		150	20	3,5	117,90		
50	7	3	116,40		200	20	3,5	118,15		
200	27	3	119,00		200	20	3,5	118,85		
50	50	3	117,80		200	20	3,5	117,75	0,80	De 3 bepalingen met 100 cem. water (3e rubriek) zijn een con- trole op de 3e bepaling in rubriek n <sup>o</sup> 1 van tabel n <sup>o</sup> 4. De hoeveelheid loog werd ge- wijzigd.
200	50	3	120,85 2)		200	27	3,5	118,40		
200	20	3	119,05		200	27	3,5	118,50	0,80	
200	20	3	118,50		200	27	3,5	118,10		
200	27	3	118,50		250	30	3	118,40	1,10	
200	27	3	118,70		250	35	3,5	118,45	1,15	
200	35	3	118,45		200	20	3,5	117,75	0,80	
200	35	3	118,30		200	20	3	118,15	0,80	
100	5	2	116,25 1)		200	27	3,5	118,10	0,80	
100	9	2	114,35		200	27	3	118,30	0,80	
100	14	2	116,45 1)		250	27	3,5	118,10	1,05	
150	14	3	117,75		250	27	3	118,20	1,10	
150	14	3	117,60		250	35	3,5	118,30	1,20	
150	20	3	117,85		250	35	3	117,70	1,10	
150	20	3	117,55		250	50	3,5	117,25	1,15	
					250	50	3	118,30	1,15	

Uit de resultaten, vermeld in tabel n<sup>o</sup>. 5, blijkt, dat bij het toevoegen van 7 cem. loog en 50 cem. water — dit is dezelfde loogconcentratie als 20 cem. loog en 150 cem. water — de resultaten iets hooger zijn dan de erbij behorende analyse-uitkomsten met 20 cem. loog (tabel n<sup>o</sup>. 4, rubriek n<sup>o</sup>. 1). Wordt het vloeistofvolume veel grooter bij behoud van dezelfde loogconcentratie, dan is het resultaat opvallend lager. Grootere loogconcentratie, 50 cem. loog en 50 of 200 cem. water, doet het resultaat ook sterk dalen.

Een overzicht van de analyses volgt hieronder. De hoeveelheid te bepalen stikstof, aequivalent aan de hoeveelheid in 1 gr. natriumnitrat, moet vastleggen  $117,65 \frac{n}{10}$  zuur, na aftrek der correctie. Gebruikt werd 2 gr. fijne legering.

Toegevoegd:		Getitreerd:
50 ccm. water +	7 ccm. loog	117 ccm. $\frac{n}{10}$ .
50 „ „ „	20 „ „	116,2 „ „
50 „ „ „	50 „ „	99,8 „ „
200 „ „ „	20 „ „	100,75 „ „
200 „ „ „	27 „ „	98,90 „ „
200 „ „ „	50 „ „	89,70 „ „

Sterkere verdunning, zoowel als een grootere hoeveelheid loog, verlagen de uitkomsten onder de opgegeven omstandigheden. Daarom werd nogmaals nagegaan, of bij het gebruik van 2 gr. legering een goed resultaat was te bereiken door de toevoeging van water tot het practisch noodzakelijke te beperken en een nog geringere loogconcentratie toe te passen dan het voorschrift van de methode aangeeft (20 ccm. loog en 150 ccm. water). Aan gezien 50 ccm. water wat weinig leek, met het oog op het droog koken van de vloeistof nog vóór de ammoniak volledig zou zijn afgedestilleerd, werd 100 ccm. water gevoegd bij de 50 ccm. nitraatoplossing en verder 5,9 en 14 ccm. loog. De uitkomsten, tabel n°. 5, rubriek n°. 3, toonen, dat het doel aldus niet bereikt werd.

Wordt de hoeveelheid legering gebracht op 2,5 gr., dan zijn de resultaten hooger: tabel n°. 5, rubriek n°. 1. Ook thans trad dezelfde daling op bij wijziging van het volume water en loog als boven is aangegeven voor 2 gr. legering, zij het in veel zwakkere mate. Dit stemt overeen met de erbij behorende reeks in tabel n°. 4, rubriek n°. 2: sterkere verdunning gaf geen daling in de resultaten.

Bij het gebruik van 3, respectievelijk  $3\frac{1}{2}$  gr. legering, blijkt sterkere verdunning de resultaten te verhoogen: tabel n°. 4, rubriek n°. 3, respectievelijk n°. 4. De beide laatste rubrieken dier tabel bewijzen, dat 4 of 4,5 gr. legering geen hoogere uitkomsten geven, zoodat verder uitsluitend met 3 en 3,5 gr. legering gewerkt werd.

Zooals reeds vermeld is onder verwijzing naar tabel n°. 4, rubriek n°. 3 en tabel n°. 5, rubriek n°. 1, hebben bij het gebruik van 3 gr. legering grootere hoeveelheid water en grootere loogconcentratie hoogere resultaten ten gevolge. Misschien geeft dus een bepaalde hoeveelheid legering tusschen 2,5 en 3 gr. een constante uitkomst, onafhankelijk van de verdunning en loogconcentratie. Deze hoeveelheid schijnt zeer dicht bij 3 gr. te liggen, daar de waarden hiervoor door de genoemde variaties minder uiteenloopen. De onderstelde constante analysewaarde ligt dan misschien beneden de theoretisch bereikbare, want met bij voorbeeld 3 gr. legering, 50 ccm. water en 50 ccm. loog wordt de theoretische waarde niet bereikt.

Nog meerdere analyses werden verricht om vast te stellen, of het gebruik van  $3\frac{1}{2}$  gr. legering te verkiezen zou zijn boven 3 gr.,

als zulks het analyseresultaat dichter bij de theoretische waarde zou brengen. Uit de analysecijfers van tabel n<sup>o</sup>. 5 blijkt, dat met 3 gr. legeering kan worden volstaan bij het onderzoek van 1 gr. natriumnitrat. De 50 ccm. nitraatoplossing schijnt te moeten worden verdund met 200 ccm. water om met 27 ccm. loog de beste resultaten te verkrijgen. Meer loog geeft wel een hooger resultaat bij de titratie, doch deze toename wordt gecompenseerd door een grootere correctie. Minder loog schijnt een uitkomst te geven, lager dan de theoretische waarde.

Van veel belang blijkt het te zijn de reductie spoedig te doen beginnen. Wacht men met het verwarmen, dan is het resultaat lager: de uitkomsten, vermeld onder 4) en 5) in de vijfde rubriek van tabel n<sup>o</sup>. 3. De vlam moet niet minder hoog zijn dan ongeveer 2 c.M. en den bodem van de destillatiekolf niet geheel raken. Toch is de invloed van dit aanraken gering en te verwaarloozen tegenover de gevolgen van reduceeren op te kleine vlam. Blijkbaar verloopt bij te geringe verwarming de reductie in een half uur niet volledig en treedt dan gedurende den geheelen destillatietijd nog op, waaraan toe te schrijven is, dat met destilleeren kan doorgedaan worden tot het mengsel in de kolf vrijwel droog is, zonder dat het destillaat neutraal wordt.

Het onderzoek heeft geleerd, dat de beste werkwijze is als volgt:

50 ccm. nitraatoplossing (10 gr. op 500 ccm.) wordt in de destillatiekolf achtereenvolgens gemengd met 200 ccm. leidingwater, 5 ccm. alcohol, 27 ccm. natronloog (s.g. 1,33) en 3 gr. fijne legeering. De kolf wordt verbonden aan de koelbuis, welke naar den ontvanger leidt en direct met een ongeveer 2 c.M. hooge vlam verwarmd gedurende  $\frac{1}{2}$  uur. Daarna vergroot men de vlam en destilleert een half uur. Is de reductie goed verlopen, dan is al de ammoniak dikwijls reeds in 25 minuten afgedestilleerd. Er treedt geen verschil in uitkomst op, als de destillatie tengevolge van een kleinere vlam veel langer duurt. Tot 4 uur toe werd nagegaan.

De methode van ARND werd aldus toegepast: 10 gr. Chilisalpeter werd met leidingwater opgelost tot 500 ccm. en 25 ccm. van deze oplossing in een destillatiekolf (inhoud ongeveer 700 ccm.) gemengd met 275 ccm. leidingwater, 5 ccm. magnesiumchlorideoplossing en 5 gr. legeering. Daarna werd onmiddellijk flink verhit en 200—250 ccm. afgedestilleerd.

Verder werden ook dezelfde oplossingen van kaliumnitrat onderzocht, die gediend hebben voor het controleeren van de methode van DEVARDA. De resultaten stemmen in het algemeen goed overeen met die, verkregen volgens de methode van DEVARDA en zijn steeds lager dan die, verkregen met de methode van SCHLÖSING. In overeenstemming met het onderzoek van de methode van DEVARDA bleek de fijnheidsgraad van de legeering ook hier een duidelijken invloed te hebben. Volstaan kan worden met te verwijzen naar tabel n<sup>o</sup>. 2.

Bij het volgend onderzoek werd steeds fijngemalen legering gebruikt, die evenals de DEVARDA-legering gezeefd was door de zeef n°. 100 van AMANDUS KAHL te Hamburg.

De oplossing van kaliumnitraat n°. 1 bevatte 39,25 gr. p. L., zoodat 15 ccm. overeenkwam met de hoeveelheid stikstof uit 0,495 gr. natriumnitraat en dus 58,23 ccm.  $\frac{n}{10}$  zuur gebonden moest worden. De oplossing van kaliumnitraat n°. 2 bevatte 23,7879 gr. p. L., zoodat 25 ccm. correspondeerde met de hoeveelheid stikstof uit 0,5 gr. natriumnitraat en dus 58,82 ccm.  $\frac{n}{10}$  zuur moest binden. De resultaten van het onderzoek zijn vermeld in tabel n°. 6.

TABEL VI.

*Methode van ARND.*

Rubriek n°.	Soort oplossing kaliumnitraat.	Toegevoegd:			Getitreerd, in $\frac{n}{10}$ zuur.	Correctie, in ccm. niet in aanmerking genomen.	Opmerkingen.
		ccm. leiding-water.	ccm. magnesiachloride oplossing.	gr. legering.			
1	N°. 1; 15 ccm. moet binden 58,23 ccm. $\frac{n}{10}$ zuur.	275	100	1	27,50 <sup>1)</sup>	2,05 2,00	1) De vloeistof in de destillatiekolf schuimt hevig en de ammoniak wordt moeilijk vrij gemaakt.
		275	100	2	42,20 <sup>1)</sup>		
		275	100	3	59,70 <sup>1)</sup>		
		275	100	4	59,95 <sup>1)</sup>		
2	N°. 2; 25 ccm. moet binden 58,82 ccm. $\frac{n}{10}$ zuur.	200	50	3	59,75	2,05	2) De ammoniak wordt moeilijk vrij gemaakt.
		300	50	3	59,70	2,05	
		400	50	3	60,05	2,05	
3		100	50	4	59,40 <sup>2)</sup>	1,95	
		200	50	4	59,95	1,95	
		275	50	4	60,30	1,95	
4		275	50	5	60,25		
		275	25	5	60,20		
		275	10	5	59,90		
		275	5	5	59,40		
5		200	25	4	59,70	1,80	
		200	25	4	59,35	1,65	
		300	25	4	59,95	1,90	
		300	25	4	59,90	1,65	
		400	25	4	60,55	2,00	
		400	25	4	60,50	1,65	
6		200	10	4	59,70	1,80	
		300	10	4	60,10	1,80	
		400	10	4	60,55	1,80	
7		400	10	4	59,90	1,45	
		400	10	4	59,95	1,60	
		400	15	4	60,25	1,50	
		400	15	4	60,00	1,55	
		400	25	4	60,30	1,55	
		400	25	4	60,15	1,65	
8		400	10	5	60,10	1,75	
		400	10	5	59,45	1,35	
		400	15	5	60,05	1,65	
		400	15	5	59,50	1,45	
		400	25	5	60,30	1,55	
		400	25	5	59,50	1,60	
9		300	15	4	59,75	1,45	
		300	25	4	59,80	1,45	
		400	15	4	60,35	1,65	
		400	25	4	60,25	1,75	



Bij de eerste 4 bepalingen werd 275 ccm. water, 100 ccm. magnesiumchloride-oplossing en 1 tot 4 gr. legeering toegevoegd. Het bleek, dat bij het gebruik van minder dan 3 gr. legeering geen goede resultaten te bereiken zijn. De groote hoeveelheid magnesiumchloride-oplossing veroorzaakte sterk schuimen tijdens het koken en de laatste deelen ammoniak werden zeer moeilijk los gelaten. Daarom werd bij de volgende bepalingen hoogstens 50 ccm. dier oplossing gebruikt.

De onderzoekingen, vermeld in rubriek n°. 2, toonden, dat bij aanwezigheid van 50 ccm. magnesiumchloride-oplossing met 3 gr. legeering geen voldoende hooge uitkomsten zijn te verkrijgen: met 400 ccm. water werd gevonden  $60,05 - 2,05 = 58,00$  ccm., terwijl aanwezig was voor 58,82 ccm.

De 3 volgende bepalingen, zie rubriek n°. 3, dienden om na te gaan den invloed van de hoeveelheid water bij het gebruik van 50 ccm. magnesiumchloride-oplossing en 4 gr. legeering: met 275 ccm. water werd de hoogste uitkomst verkregen. Hiermede in aansluiting zij gewezen op de rubrieken n°. 5 en 6, waar blijkt, dat met 400 ccm. water met 25 ccm., zelfs met 10 ccm. magnesiumchloride-oplossing goede resultaten werden verkregen.

In rubriek n°. 4 zijn de bepalingen vermeld, bij welke 5 gr. legeering en 275 ccm. water naast wisselende hoeveelheden magnesiumchloride-oplossing werden gebruikt. Opvallend is, dat de resultaten alle lager zijn dan bij gebruik van 400 ccm. water en 4 gr. legeering. Werd 400 ccm. water gebruikt, dan kon met minder magnesiumchloride-oplossing volstaan worden; zie rubriek n°. 8.

Het gebruik van meer dan 15 ccm. magnesiumchloride-oplossing heeft het bezwaar, dat het mengsel sterk schuimt; 400 ccm. water geeft dan goede resultaten en 4 gr. legeering is voldoende.

De beste wijze van werken is de volgende:

25 ccm. nitraatoplossing (10 gr.—500 ccm.) wordt in een destillatiekolf achtereenvolgens gemengd met 400 ccm. leidingwater, 15 ccm. magnesiumchloride-oplossing (20 %) en 4 gr. fijne legeering. Nadat de kolf aan de koelbuis is verbonden, kan direct verwarmd worden met een vlam van gewone hoogte.

De methode van ACKERMANN wordt al gedurende vele jaren aldus toegepast. Van de Chilisalpeteroplossing (10 gr. p. 500 ccm.) wordt 25 ccm. in een destillatiekolf gebracht en daarna 150 ccm. ferrosulfaatoplossing (267 gr. p. L.),  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  gr. gereduceerd ijzerpoeder en 35 ccm. natronloog (s.g. 1,33). Na het verbinden van de kolf aan de koelbuis, welke naar den ontvanger leidt, brengt men de vloeistof aan de kook, verwijdert vervolgens de vlam teneinde de reactie te temperen en destilleert tenslotte op matige vlam, zoodat voor ongeveer 160 ccm.  $1\frac{1}{2}$  uur noodig is.

De oplossing van het ferrosulfaat wordt met een weinig zwavelzuur gemengd, waardoor de oxydatie tengengehouden wordt.

De resultaten zijn opgenomen in tabel n°. 2.

De uitkomsten van de bepalingen, verricht in de oplossingen van kaliumnitraat, zijn lager dan de resultaten van de andere methoden; 30 ccm. natronloog werd gebruikt. Bij de bepalingen in de monsters Chilisalpeter werd 35 ccm. natronloog toegevoegd. Hoewel ook thans een gedeelte der uitkomsten, verkregen met de methode van ACKERMANN, lager zijn dan die van de andere methoden, is de afwijking niet zoo groot.

De methode geeft goede resultaten, doch ook wel eens minder goede. Het is vaak moeilijk waar te nemen, of de kolf niet droog kookt. Tenslotte worde gewezen op de aan te brengen correctie.

Daar natriumhydroxyde in den regel ammoniak bevat en ferrosulfaat er gewoonlijk ook niet vrij van is, is een blinde bepaling een vereischte.

*Conclusie.* Voor de bepaling van nitraatstikstof verdienen het meeste aanbeveling de methoden van SCHLÖSING, van DEVARDA en van ARND, terwijl die van ACKERMANN slechts als vergelijkingsmethode bruikbaar is.