

eine unbiegsame, glasige Masse darstellt, die zu gewissen Jahreszeiten feucht, zwischen den Lippen klebrig wird und sich theilweis in kaltem Wasser löst. Bekanntlich bildet sich die gummiähnliche Beimischung des gewöhnlichen Tischlerleims durch längeres Kochen bei der Bereitung, theils auch wohl durch Einwirkung des rückständigen kaustischen Kalks, von dem das Leimleder nicht sorgfältig gereinigt war. Bisweilen bringt man den Leim nicht zum Gerinnen und sucht den Grund davon meist in gewitterhafter Luft; er liegt aber wohl näher in dem anwesenden Kalk. —

XXXV.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen. Anwendung auf den Tabak.

Von

Th. Schloesing.

(*Ann. de Chim. 3. sér. tom. XL, p. 479.*)

(Mit Abbildungen auf Tafel I.)

Bekannt ist die Methode von Pelouze*) zur Bestimmung der Salpetersäure und insbesondere des salpetersauren Kalis. Zum Theil gestützt auf die Reduction der Uebermangansäure durch Eisenchlorür setzt diese Methode voraus, dass das salpetersaure Salz vollkommen frei von Substanzen ist, welche fähig sind, Uebermangansäure augenblicklich zu reduciren; ich sage augenblicklich, weil eine Substanz, die eine gewisse Zeit nöthig hätte, um eine ähnliche Erscheinung hervorzubringen, keinen merklichen Fehler in der Bestimmung verursachen würde, da die Reduction der Uebermangansäure durch Eisenchlorür sogleich erfolgt.

*) Dies. Journ. XL, 324.

Allein es giebt besonders unter den organischen Verbindungen sehr viele, welche die Uebermangansäure im Augenblick des Zusammentreffens mit ihr reduciren. Ist ein Nitrat mit einer solchen Substanz verunreinigt, so ist die Methode von Pelouze, wie derselbe auch selbst angegeben hat, nicht anwendbar. Es ist nun zwar bisweilen möglich, durch geeignete Processe jene, die Bestimmung hindernden Substanzen zu entfernen, allein im Allgemeinen sind solche Trennungsmethoden nicht hinlänglich genau, besonders wenn die Salpetersäure in einem Gemisch organischer Verbindungen, z. B. in einem Pflanzenauszug zu bestimmen ist.

Da ich wünschte, den Gehalt verschiedener Tabaksorten an Salpetersäure zu ermitteln, und hierbei die Anwendung der Uebermangansäure unmöglich war, suchte ich ein anderes Verfahren ausfindig zu machen. Die Methode, deren ich mich bediente, schien mir genau und allgemein genug, um der Veröffentlichung werth zu sein; und ich zaudre nicht, sie mitzuthellen, da die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen für die Entscheidung mehrerer wichtiger Fragen von Bedeutung ist. Hierher gehören die Fragen über die Bildung und Zersetzung der Salpetersäure unter natürlichen Einflüssen, über den Gehalt an Salpetersäure in den Bodenarten, Düngern, Pflanzen, Wässern aller Art, über die Rolle, welche die Salpetersäure bei der Vegetation spielt; ferner die Frage, ob die grünen Blätter die Eigenschaft besitzen, sie zu ersetzen, um ihren Stickstoff in stickstoffhaltige Verbindungen überzuführen.

Diese Abhandlung zerfällt in drei Theile:

In dem ersten werde ich eine Methode angeben, um die Salpetersäure zu bestimmen, wo sie nicht neben organischen Substanzen vorkommt.

In dem zweiten Theile werde ich zeigen, dass diese Methode auch für den Fall, dass die Salpetersäure mit organischen Substanzen verunreinigt ist, noch angewendet werden kann.

In dem dritten Theile werde ich als Beispiel für die

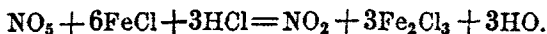
Anwendbarkeit dieser Methode meine Resultate, die ich bei Untersuchung des Tabaks erhalten habe, mittheilen.

Auch habe ich Versuche angestellt, welche nachweisen sollten, dass dieselbe Methode einer allgemeineren Anwendung fähig sei, z. B. zur Bestimmung der salpetersauren Salze in den Wässern und Bodenarten, bei ihrer Zersetzung unter dem Einflusse faulender Körper, und endlich bei Entscheidung der Frage über die Assimilation der salpetersauren Salze während der Vegetation.

Erster Theil.

Die Versuche von Pelouze haben gezeigt, dass die Salpetersäure bei Gegenwart von kochender Salzsäure und Eisenchlorür vollständig in Stickstoffoxydgas, welches entweicht, und Sauerstoff, welcher die Salzsäure zersetzt, zerlegt wird; es bildet sich Wasser und das Eisenchlorür wird in Chlorid verwandelt.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Auf diesem Prozess beruht die Methode von Pelouze, auf demselben beruht auch die meinige; sie besteht in Folgendem:

Man verwandelt die Salpetersäure in Stickstoffoxyd, sammelt das Gas, befreit es von jedem andern Gase, das saure Eigenschaften besitzt, verwandelt es durch Zuführung von Sauerstoff in Salpetersäure und bestimmt diese mittelst titrirten Kalksacharates.

Die Operationen lassen sich mit Hülfe des Tab. I. Fig. 1. abgebildeten einfachen Apparates ausführen. Die Salzsäure, das Eisenchlorür und die Salpetersäure reagiren in einem Ballon *A* auf einander; das gebildete Stickstoffoxydgas entweicht zugleich mit vielen Salzsäuredämpfen in eine Glocke *B*, welche über einer Quecksilberwanne steht und mit Quecksilber und Kalkmilch vollkommen gefüllt ist. Sind die sauren Dämpfe durch das Alkali vollständig absorbirt, so wird das Stickstoffoxydgas aus der Glocke *B* in einen Ballon *C* gebracht. *D* ist ein Sauerstoffbehälter, aus

welchem man den Sauerstoff in den Ballon *C* leiten kann, um das Stickstoffoxydgas in Salpetersäure zu verwandeln.

Die einzelnen Manipulationen sind folgende:

Man bringt zunächst das gelöste salpetersaure Salz in den Ballon *A*, dessen ausgezogener Hals durch eine vulkanisirte Caoutchouc-röhre *a* mit einer engen Glasröhre *b* verbunden wird; an dieser ist eine zweite Caoutchouc-röhre *c* von geringem innern Durchmesser angelegt, deren Länge ungefähr 15 Centimeter beträgt. Es ist wesentlich, dass der Ballon, bevor die Einwirkung des salpetersauren Salzes auf das Eisenchlorür beginnt, von Luft befreit wird; geschieht dies nicht, so wird das Stickstoffoxydgas sogleich ganz oder theilweise in Untersalpetersäure verwandelt, welche durch das Alkali unter der Glocke *B* absorbirt wird. Man kocht daher die Lösung des Salzes, bis sie nur noch ein geringes Volumen einnimmt; damit sie während des Kochens nicht Salpetersäure verliert, muss sie alkalisch, oder wenigstens neutral sein.

Ist die Luft ausgetrieben, so taucht man, bevor man das Sieden unterbricht, das Ende der Röhre *c* in ein Glas, welches eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure enthält und entfernt dann die Lampe. Der Ballon erkaltet; die Lösung wird absorbirt; um die Absorption zu reguliren, drückt man die Röhre *c* mehr oder minder zwischen den Fingern. Ist nur noch sehr wenig Eisenlösung auf dem Boden des Gefässes, so fügt man Salzsäure hinzu, die man ebenfalls absorbiren lässt; dies Letztere wiederholt man drei bis vier Mal. Die Säure wird in einzelnen Portionen zugesetzt, damit die Röhren *c*, *b*, *a* ausgewaschen werden; denn enthielten dieselben noch Eisenchlorür, so würde das Salz später in die Glocke *B* mit fortgerissen werden, wo das Eisenoxyd einen Verlust an Stickstoffoxyd verursachen müsste.

Ist die Säure in den Apparat gebracht, so schliesst man die Röhre *c* mittelst einer Klemme, die einfach aus einem umgebogenen Drahte bestehen kann, taucht das Ende derselben unter das Quecksilber in der Wanne und führt sie in die Glocke *B*. Man setzt die Lampe wieder unter den Ballon *A*, um die Reaction, welche die Salpeter-

säure in Stickstoffoxydgas verwandelt, vor sich gehen zu lassen; dann öffnet man die Röhre *c* wieder, indem man die Klemme entfernt. Hierbei tritt eine scheinbare Schwierigkeit ein; entfernt man die Klemme zu schnell, so kann Quecksilber in den Ballon steigen, entfernt man sie zu spät, so droht eine Explosion; doch entgeht man leicht dieser doppelten Gefahr, wenn man die Klemme wegnimmt, sobald man die Lampe unter den Ballon gesetzt hat, und ihre Wirkung durch den Druck der Finger ersetzt. Man lässt den Druck nach, bis eine Quecksilbersäule in der Röhre *b* erscheint, und vermindert ihn in kurzen Zeitintervallen allmählich immer mehr, um zu sehen, ob das Quecksilber noch steigt; fällt es, so kann man die Röhre *c* loslassen.

In 7 bis 8 Minuten tritt die Reaction vollkommen ein; ist sie beendet, so nimmt man die Röhre *c* unter der Glocke *B* hervor. In letztere hat man zuvor mittelst einer umgebogenen Pipette Kalkmilch gebracht, welche durch Kochen von Luft befreit worden ist. Das Stickstoffoxydgas wird so von jeder Spur sauren Dampfes befreit. Dasselbe muss nun in den Ballon *C* gebracht und daselbst wieder in Salpetersäure verwandelt werden.

Die Glocke *B* muss in eine Spitze auslaufen, an welcher sich ein Caoutchoucrohr anlegen lässt. Der Hals des Ballon *C* ist ebenfalls in eine Spitze ausgezogen, und mittelst eines vulkanisirten Caoutchoucrohrs *d* mit einer in rechtem Winkel gebogenen Glasröhre *e* verbunden, welche letztere an ihrem Ende wieder ein Caoutchoucrohr von 10 Centim. Länge trägt. Der Ballon *C* enthält reines Wasser, das man bis zur Entfernung der Luft kocht; dann verbindet man das Caoutchoucrohr mit der Spitze der Glocke *C* und bricht das Ende dieser Spitze ab. Anfangs schlägt sich der Dampf in der Glocke nieder, aber bald beginnt ein entgegengesetzter Strom, und das Stickstoffoxydgas steigt in den Ballon. Geht dies zu schnell vor sich, so beugt man dem vor, indem man die Röhre *f* mit den Fingern drückt; wenn die Kalkmilch in der Glocke bis an den Rand der Röhre *f* tritt, so schliesst man die Röhre *f* mittelst der schon erwähnten Klemme.

Der grösste Theil des Stickstoffoxydes ist nun schon in den Ballon *C* getreten, doch befindet sich noch ein Theil in den Röhren *d*, *e*, *f* und in der Spitze der Glocke; um diesen auszutreiben, bringt man 20 bis 30 C.-C. Wasserstoff, der frei von Sauerstoff*) ist, durch die untere Oeffnung in die Glocke. Man lässt das Gas absorbiren, und nachdem die Klemme wieder auf die Röhre *f* gesetzt ist, bindet man dieselbe von der Glocke los. Der Sauerstoffbehälter *D* ist mittelst eines Caoutchoucrohres *g*, welches mit einem Hahn *r* versehen ist, mit einer kleinen Glasröhre *h* verbunden; an diese legt man das Caoutchoucrohr *f* an, öffnet den Hahn und entfernt die Klemme. Der Sauerstoff steigt in den Ballon. Man schliesst den Hahn *r*, trennt die Röhren *h* und *f* und wartet eine Viertelstunde, welche Zeit zur Condensation der salpetersauren Dämpfe nöthig ist. Nun ist nur noch die Säure mittelst Kalksacharats zu bestimmen. Hierbei erwähne ich nur, dass, wenn die alkalische Flüssigkeit wie gewöhnlich mit Schwefelsäure titirt ist, man mit dem Quotienten $\frac{54}{40}$ der Aequivalente der Salpeter- und Schwefelsäure multiplicirt, um den für Schwefelsäure bestimmten Gehalt in den der Salpetersäure entsprechenden zu verwandeln.

Anstatt anfangs die Lösung des salpetersauren Salzes in den Ballon *A* zu bringen, kann man zuerst das Eisenchlorür darin kochen, und dann die Lösung des salpetersauren Salzes wie die Salzsäure durch Absorption hinzu gelangen lassen. Hat man das Eisenchlorür nicht vorräthig, so bereitet man es sogleich in dem Ballon, indem man Eisendraht in verdünnter Salzsäure löst.

Man kann fragen, warum ich das Stickstoffoxydgas in Salpetersäure verwandle, anstatt unmittelbar das Volumen

*) Ich verschaffe mir in wenig Minuten den zu mehreren Analysen hinreichenden Wasserstoff, indem ich einige Zinkstücken in einer mit Entwicklungsrohr versehenen kleinen Flasche mit verdünnter Schwefelsäure behandle. Bevor ich das Gas auffange, treibe ich die Luft des Rohres aus, indem ich durch Erwärmen in der Flasche die Bildung von Schaum veranlasse. Dieser Schaum treibt, indem er bis zum Entwicklungsrohr steigt, die Luft vollständig aus.

des Gases zu messen. Dies geschieht, um die Salpetersäure auch bei Gegenwart organischer Substanzen bestimmen zu können, denn es ist klar, dass bei der Reaction des Eisenchlorürs und der Salpetersäure auf die organischen Stoffe Gase entweichen können, die durch das Alkali der Glocke *B* nicht absorbirt werden. Man müsste demnach das Stickstoffoxydgas, nachdem es umgefüllt und einmal gemessen ist, auf gewöhnliche Weise absorbiren lassen, und sich überzeugen, dass es keinen Rückstand lässt; oder wenn ein solcher bliebe, so müsste man diesen bestimmen. Diese Operationen sind ohne Zweifel langwieriger und verlangen mehr Sorgfalt, als die Umwandlung des Stickstoffoxydgases in Salpetersäure. Ausserdem schadet bei meiner Methode die Gegenwart fremdartiger Gase (ausser dem Sauerstoffgase) wenig. Dieselben können weder sauer noch alkalisch sein, da sie sich aus einer sauren Flüssigkeit entwickelt haben, und mit einer alkalischen in Berührung gewesen sind; sie können daher ohne jene Eigenschaft, die ausschliesslich dem Stickstoffoxyd zukommt, nämlich sich durch einfache Berührung mit Sauerstoff in Säure zu verwandeln, keinen Einfluss auf die Bestimmung haben.

An diese Details schliesse ich noch einige Beobachtungen an, deren Erklärung nicht überflüssig erscheint.

Bekanntlich verwandelt sich das Stickstoffoxydgas, wenn man es unter einer Glocke bei Gegenwart einer alkalischen Flüssigkeit mit einigen Blasen Sauerstoff versetzt, nicht in Salpetersäure, sondern in salpetrige Säure, welche sogleich vom Alkali absorbirt wird. Demnach ist nur ein Aequivalent Sauerstoff statt dreier Aequivalente erforderlich, um ein Aequivalent Stickstoffoxydgas verschwinden zu machen, und, wenn man die Bestimmung nach meiner Methode ausführt, so kommt auf 1 Sauerstoff ein Verlust von 6,75 Säure. Man wird folglich nicht genug Sorgfalt auf das Austreiben der Luft aus dem Apparate verwenden können. Längeres Kochen genügt, um die beiden Ballons *A* und *C* vollkommen zu reinigen. Die Glocke *B* könnte dagegen einige Luftblasen an den Wänden zurückhalten, wenn man sie, um sie mit Quecksilber zu füllen, einfach

in die Wanne tauchte; man beugt jedoch diesem Uebelstande vor, wenn man die Glocke mit Wasser füllt, bevor man das Quecksilber in dieselbe bringt.

Nach 5 bis 6 Bestimmungen muss man die Röhren *a* und *c* erneuern, da dieselben von kochender Salpetersäure schnell angegriffen werden und sich nach einigen Operationen verstopfen oder zerreißen.

Wenn die Spitze der Glocke *B* abgebrochen werden muss, befindet sie sich innerhalb einer Caoutchouc-röhre; sie muss daher, wenn die Analyse nicht gefährdet werden soll, eine besondere Gestalt haben. Ist sie zu stark, so ist es schwierig, sie durch einen Druck mittelst der Finger auf das sie umgebende Caoutchoucrohr zu zerbrechen; ist sie zu sehr ausgezogen, so läuft man Gefahr, sie beim Einführen in das Caoutchoucrohr zu zerbrechen. Die geeignetste Form ist Fig. 2. in natürlicher Grösse dargestellt. Man macht auf *a* mit einer scharfen Spitze einen schwachen Strich. Dieselbe Glocke kann sehr oft dienen.

Am Ende der Spitze befindet sich immer eine kleine Menge Kalk, welche daselbst durch Capillarität zurückgehalten wird. Wollte man das Erkalten des Ballons *C* abwarten, bevor man die Spitze abbricht, so würde dies Alkali durch die Röhren *d*, *e*, *f* gerissen werden und könnte bis in den Ballon gelangen, woraus ein bedeutender Fehler entstehen müsste. Man muss deshalb bis zu dem Augenblick, in welchem man die Spitze abbricht, den Ballon erhitzen; der Dampf, der jetzt einen grössern Druck als die Atmosphäre ausübt, dringt in die Glocke, der Kalk wird somit in dieselbe hineingerissen, anstatt durch das Stickstoffoxydgas herausgeführt zu werden.

Die Glocke *B* ist ein einfacher Vorstoss, welcher an seiner Verengerung ausgezogen ist. Während die Reaction im Ballon *A* vor sich geht, condensiren sich die Dämpfe bisweilen nicht schnell genug in der Glocke, und diese läuft Gefahr, umgeworfen zu werden; in diesem Falle taucht man sie in die Wanne ein, wodurch sie abgekühlt wird. Sie muss übrigens das drei- bis vierfache Volumen des Gases, das man aufzufangen denkt, fassen.

Wenn die Caoutchouc-röhren eng sind, und man im Innern derselben die Spuren der Nath nicht erkennt, so ist es überflüssig, sie zu binden; es genügt, die Glasröhren, an welche sie angelegt werden, fettig zu machen.

In Folgendem gebe ich die Resultate der Versuche, die ich anstellte, um die Genauigkeit meiner Methode für den Fall zu prüfen, dass die angewendeten salpetersauren Salze rein sind.

I. 339 Milligrm. reines salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	180,8 Mgrm.	} Fehler 0,2 Mgrm.
berechnete	181,0 "	

II. 200 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	106,8 Mgrm.	} Fehler 0,0 Mgrm.
berechnete	106,8 "	

III. 100 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	52,5 Mgrm.	} Fehler 0,9 Mgrm.
berechnete	53,4 "	

IV. 43,75 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	22,3 Mgrm.	} Fehler 1,06 Mgrm.
berechnete	23,36 "	

V. 22,5 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	10,7 Mgrm.	} Fehler 1,3 Mgrm.
berechnete	12,0 "	

In diesen fünf Versuchen war das Doppelte bis Dreifache der der Theorie nach nöthigen Menge Eisenchlorür angewendet worden; in den drei ersten betrug das Volumen der reagirenden Flüssigkeit 25 bis 30 Cubikcentim. in den beiden letzten 10 bis 15 Cubikcentim.

Ich wollte versuchen, ob ein sehr grosser Ueberschuss an Eisen nicht nachtheilig wirkte:

VI. 0,150 Grm. salpetersaures Kali und 4 Grm. Eisen (also ungefähr das 16-fache der nach der Theorie hinreichenden Menge):

gefundene Salpetersäure	0,08003 Grm.	} Fehler 0,2 Mgrm.
berechnete	0,08010 "	

VII. 0,020 Grm. salpetersaures Kali und 4 Grm. Eisen (also das 125-fache der hinreichenden Menge):

gefundene Salpetersäure	0,0103 Grm.	} Fehler 0,38 Mgrm.
berechnete	0,01068 "	

In diesen beiden Fällen war das Eisen durch die verdünnte Salzsäure in dem Ballon *A* angegriffen worden. Der Salpeter war wie die zur Reaction nöthige Salzsäure durch Absorption eingeführt.

Diese Versuche beweisen die Genauigkeit der Methode (wenn die Nitate frei von organischen Substanzen sind); zugleich bemerkt man, dass in den fünf ersten der Fehler wächst, je nachdem die Menge der Salpetersäure abnimmt; man muss daraus schliessen, dass die Reaction, bei welcher sich das Stickstoffoxydgas bildet, weniger vollkommen ist, wenn die Verdünnung der Lösung der Salpetersäure eine gewisse Grenze überschreitet. In diesem Falle ist es, wie der Versuch VII. beweist, vortheilhaft, die Menge des Eisenchlorürs beträchtlich zu vermehren. Dies erklärt sich, wenn man annimmt, dass die Moleküle der Salpetersäure und des Eisenchlorürs in einer verdünnten Lösung zu entfernt von einander liegen, und folglich schwer auf einander reagiren, dass dem aber abgeholfen wird, wenn man die Moleküle einander nähert, indem man den Gehalt an Eisen vermehrt.

Doch reicht die verbessernde Wirkung eines Ueberschusses an Eisen nicht hin, wenn man kleine Mengen Salpetersäure mit grosser Genauigkeit bestimmen will. In diesem Falle muss der Apparat so eingerichtet sein, dass man nur 1 oder 2 Cubikcentimeter von der reagirenden Flüssigkeit anwenden kann. Die Veränderungen, die ich getroffen, beziehen sich nur auf den Apparat, in welchem die Reaction vor sich geht. Die Glocke *B* und der Ballon *C* bleiben dieselben, nur muss *C* kleiner sein.

Der Ballon *A* der Fig. 1. ist durch eine Röhre *T* Fig. 3. ersetzt, deren Länge 10 Centim., deren innerer Durchmesser 1 Centim. beträgt. Das eine Ende derselben ist geschlossen, das andere ist ausgezogen und durch ein vulkanisirtes Caoutchoucrohr mit einem Entwicklungsrohr *u* verbunden. 1 oder $1\frac{1}{2}$ Centim. vom Boden der Röhre *T* ist eine Röhre *t* angeschmolzen, welche durch ein Caoutchoucrohr mit einer Röhre *T'* in Verbindung steht; diese letztere ist von grünem Glase, 15 Centim. lang, an beiden Enden ausgezogen und mit geglühten oder reducirten Kupfer-

spähnen gefüllt; sie ruht auf einem Roste und ist durch ein Caoutchoucrohr mit einem Apparat in Verbindung gesetzt, in welchem man Kohlensäure mittelst Marmor und Salzsäure entwickeln kann.

Die Lösung des salpetersauren Salzes wird zunächst in einer Schale bis zu einem möglichst kleinen Volumen abgedampft und dann durch einen kleinen ausgezogenen Trichter in die Röhre *T* gebracht. Trichter und Schale werden ausgewaschen und dann die Lösung in der vom Apparate getrennten Röhre *T* abgedampft, was über einer Spirituslampe mit kleiner Flamme geschehen kann. Ist die Flüssigkeit eingedampft, so lässt man die Röhre *T* erkalten, und setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu, welche Eisenchlorür gelöst enthält.

Man legt sogleich das Entwicklungsrohr *u* an und taucht das Ende desselben in ein mit Wasser gefülltes Glas; darauf saugt man durch die Röhre *t* 1 oder 2 Tropfen Wasser, welche auf der Salzsäure schwimmen, ohne sich sogleich mit ihr zu vermischen. Hierdurch verhindert man, dass der Strom Kohlensäure, welcher sogleich durch den Apparat streichen wird, Spuren von Salpetersäure in Gasform mit sich fortführt. Man fügt nun sofort den Apparat so, wie Fig. 3. zeigt, zusammen, legt Kohlen unter den Rost und entwickelt einen Kohlensäurestrom. Dieser Strom muss ziemlich langsam gehen, damit jede Spur Sauerstoff in der Röhre *T'* zurückgehalten wird. Nach einigen Minuten enthält die Röhre *T* keine Luft mehr, sie ist ersetzt durch ein Gas, welches von dem Alkali der Glocke *B* bis auf einige Spuren Stickstoff vollständig absorbiert wird; dies letztere Gas ist jedoch ohne nachtheiligen Einfluss. Man setzt nun die Glocke *B* über die Röhre *u* und erhitzt *T*. Die Reaction geht in einigen Augenblicken vor sich. Das gebildete Stickstoffoxydgas wird durch den Kohlensäurestrom in die Glocke *B* mit fortgerissen. Ist die Reaction beendet, so wartet man, bevor man die Glocke entfernt, bis die Kohlensäure die letzten Spuren von Stickstoffoxydgas in dieselbe geführt hat, worauf man durch Schütteln der alkalischen Lösung die vollständige Absorption der Kohlensäure beschleunigt. Zur alkalischen Flüssigkeit

wählt man aber jetzt nicht mehr Kalkmilch, da diese die Kohlensäure zu langsam absorbiren würde, sondern concentrirte, heisse Kalilauge. Man fährt nun mit der Bestimmung fort, wie bereits angegeben wurde; es ist jedoch vortheilhaft, bevor man die Spitze von *B* abbricht, die kleine Menge des gesammelten Stickstoffoxydgases mit 15 bis 20 C.-C. Wasserstoff, der frei von Sauerstoff ist, zu verdünnen. Ich stütze mich hierbei auf folgende zwei Versuche:

I. 1,72 C.-C. einer Lösung von salpetersaurem Kali, welche pro Liter 3 Grammen, also 5,16 Milligrm. Salpeter enthielt:

gefundene Säure	2,62 Milligrm.	} Fehler 0,13 Milligrm.
berechnete „	2,75 „	

II. 0,62 C.-C. derselben Lösung, enthaltend 1,86 Mgrm. Salpeter:

gefundene Säure	0,89 Milligrm.	} Fehler 0,1 Milligrm.
berechnete „	0,99 „	

Das angewendete Sacharat muss natürlich sehr verdünnt sein.

Ich halte die Röhre *T'* für unerlässlich; bei einigen Versuchen, in welchen ich sie wegliess, enthielt die Kohlensäure immer Spuren von Sauerstoff, und der begangene Fehler schwankte zwischen 0,2 und 0,4 Milligrm.

Die Röhre *t* ist an *T* angeschmolzen, weil ein Kork durch die kochende Salzsäure angegriffen werden würde und Spuren von eingeschlossener Luft abgeben könnte.

Diese Methode der Salpetersäurebestimmung kann, wenn man diese Details liest, wohl subtil und langwierig erscheinen; allein die ganze Operation lässt sich in einer Stunde ausführen, vorausgesetzt, dass der Apparat vorher in Stand gesetzt ist; übrigens ist auch dies bald geschehen. Mit den beschriebenen Manipulationen muss man sich ohne Zweifel erst vertraut machen, allein der Vorthell, den die Methode bietet, ist der Mühe werth.

Zweiter Theil.

Ich will jetzt nachweisen, dass die im ersten Theile meiner Abhandlung beschriebene Methode zur Bestimmung der Salpetersäure auch bei Gegenwart organischer Substanzen anwendbar ist.

Zuvor ist jedoch zu untersuchen, welchen Einfluss organische Substanzen auf die Hauptreactionen in diesem Verfahren ausüben können.

Betrachten wir eine Lösung, welche ein salpetersaures Salz, Eisenchlorür, einen Ueberschuss mässig concentrirter Salzsäure und organische Substanzen enthält; die Flüssigkeit sei zum Sieden erhitzt.

Das Eisenchlorür strebt, die Salpetersäure in einer sehr reinen Weise zu zersetzen, indem Stickstoffoxydgas und Sauerstoff frei werden, welcher letztere sogleich das Eisenchlorür in eine höhere Chlorverbindung verwandelt. Allein viele organische Substanzen reagiren gleichfalls auf Salpetersäure und bilden nicht allein Stickstoffoxydgas, sondern auch theils salpetrigsaure Dämpfe, die durch Alkali absorbirt werden, theils Stickstoffoxydul oder Stickstoff, welche sich durch einfache Berührung mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Salpetersäure verwandeln. Wenn sich nun in unserer Flüssigkeit organische Substanzen auf diese Weise verhalten, wenn das Eisenchlorür anstatt allein die Reaction zu bedingen, einen Theil der Salpetersäure der Einwirkung der organischen Substanzen überlässt, so ist eine solche Bestimmung mit einem Fehler behaftet.

Noch kann man annehmen, dass die organischen Substanzen die Salpetersäure zersetzen, um sich mit salpetrigsauren Dämpfen zu verbinden; doch scheint diese Hypothese etwas kühn, wenn man bedenkt, dass diese Reaction nur mit einer concentrirten Säure vor sich geht.

Noch wäre denkbar, dass sich eine stickstoffhaltige Substanz auf Kosten der Salpetersäure oxydirte und aus ihrem eignen Stickstoff Stickstoffoxydgas bilde, woraus eine neue Fehlerquelle entspringen würde. Doch ist dies kaum anzunehmen, da es viel wahrscheinlicher ist, dass

der Stickstoff der Substanz dem Sauerstoffe, dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe überlassen wird.

Gegen solche Einwendungen wird man erwidern, dass die Salpetersäure in der reagirenden Flüssigkeit überaus verdünnt und daher ohne Einfluss auf die organischen Substanzen ist. Allein es ist zu bedenken, dass diese Säure nicht in dem Grade geschwächt ist, in welchem sie verdünnt ist, denn sie ist nicht mit Wasser sondern mit Salzsäure vermischt, und diese letztere muss dieselbe Concentration bewirken, die man beobachtet, wenn man gewöhnliche Schwefelsäure zu Salpetersäure setzt. Ueberdies muss die Salzsäure mit der Salpetersäure Königswasser bilden, welches zwar sehr schwach, aber doch mehr als einfach mit Wasser verdünnte Salpetersäure geeignet sein muss, auf organische Substanzen zu reagiren.

Man sieht hieraus, dass ich es nicht bei diesen theoretischen Beobachtungen bewenden lassen konnte, sondern zu Versuchen meine Zuflucht nehmen musste.

Der Plan, nach welchem diese Versuche auszuführen waren, war vorgezeichnet. Man musste die Bestimmung mit bekannten Mengen salpetersaurer Salze vornehmen, die mit verschiedenen organischen Substanzen, besonders mit solchen, die sich in den Pflanzen vorzüglich finden, verunreinigt waren.

Ich wendete zuerst verschiedene stickstoffhaltige Substanzen an, dann einige Säuren, endlich neutrale Stoffe, Zucker, Gummi. Das verwendete Eisen habe ich zu meinem Nachtheile, wie sich später ergeben wird, nicht gewogen, doch betrug die Menge desselben nie über 1 Grm.

I. 100 Milligrm. salpetersaures Kali, 500 Milligrm. Harnstoff:

gefundene Salpeters.	53,15 Mgrm.	} Fehler 0,25 Mgrm.
berechnete "	53,40 "	

II. 100 Mgrm. salpeters. Kali und Amandin (Amygdalin?) (diese Substanz wurde in Salzsäure gelöst in den Ballon A gebracht):

gefundene Salpeters.	53,4 Mgrm.	} Fehler 0,0 Mgrm.
berechnete "	53,4 "	

III. 100 Mgrm. salpeters. Kali und Gluten (in salzsaurer Lösung in den Ballon A gebracht):

gefundenen Salpeters.	53,08 Mgrm.	} Fehler 0,32 Mgrm.
berechnete "	53,40 "	

IV. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Asparagin:

gefundenen Salpeters.	78,8 Mgrm.	} Fehler 1,3 Mgrm.
berechnete "	80,1 "	

V. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. fein gepulvertes Indigblau:

gefundenen Salpeters.	78,0 Mgrm.	} Fehler 2,1 Mgrm.
berechnete "	80,1 "	

VI. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Leim (da die Gegenwart dieser Substanz die Lösung zähe machte, wurde ein Tropfen Oel hinzugefügt, um während des Kochens die Bildung von Schaum zu verhindern):

gefundenen Salpeters.	77,0 Mgrm.	} Fehler 3,1 Mgrm.
berechnete "	80,1 "	

VII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 300 Mgrm. Weinsäure, 300 Mgrm. Citronsäure, 300 Mgrm. zweifach-äpfel-saures Ammoniak. gesättigt mit Kali:

gefundenen Salpeters.	78,6 Mgrm.	} Fehler 1,5 Mgrm.
berechnete "	80,1 "	

VIII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 300 Mgrm. Gerbsäure, gesättigt mit Kali (unter Zusatz eines Tropfens Oel):

gefundenen Salpeters.	78,1 Mgrm.	} Fehler 2,0 Mgrm.
berechnete "	80,1 "	

IX. 100 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Benzoesäure, 400 Mgrm. Salicylsäure, die neutralisirt waren:

gefundenen Salpeters.	54,6 Mgrm.	} Fehler 1,2 Mgrm.
berechnete "	53,4 "	

X. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Ulmin-säure von Braconnot, mit Kali gesättigt:

gefundenen Salpeters.	78,0 Mgrm.	} Fehler 2,1 Mgrm.
berechnete "	80,1 "	

XI. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Rohrzucker:

gefundenen Salpeters.	76,6 Mgrm.	} Fehler 3,5 Mgrm.
berechnete "	80,1 "	

XII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Mannit:
 gefundene Salpeters. 78,0 Mgrm. } Fehler 2,1 Mgrm.
 berechnete „ 80,1 „ }

XIII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Stärke
 (das Eisenchlorür war in dem Ballon A dargestellt und er-
 hitzt; der Salpeter und die Stärke wurden durch Absorp-
 tion in denselben gebracht):

gefundene Salpeters. 77,2 Mgrm. } Fehler 2,9 Mgrm.
 berechnete „ 80,1 „ }

XIV. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. *Gummi arabicum*:

gefundene Salpeters. 78,5 Mgrm. } Fehler 1,6 Mgrm.
 berechnete „ 80,1 „ }

XV. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Colo-
 phonium:

gefundene Salpeters. 78,7 Mgrm. } Fehler 1,4 Mgrm.
 berechnete „ 80,1 „ }

XVI. 100 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Rici-
 nusöl:

gefundene Salpeters. 51,9 Mgrm. } Fehler 1,5 Mgrm.
 berechnete „ 53,4 „ }

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die or-
 ganischen Substanzen, abgesehen von einigen, die keine
 Einwirkung auf die Salpetersäure üben, einen Fehler ver-
 anlassen, welcher jedoch zu gering ist, als dass die Me-
 thode für weniger genau gehalten werden könnte:

Noch will ich zeigen, dass man im Allgemeinen die
 Grösse des Fehlers vermeiden kann.

Ich sagte am Anfang dieser Abhandlung, dass man
 nicht viele organische Substanzen vollständig aus ihren
 Lösungen abscheiden könne; doch gelingt dies theilweise,
 und das ist hier oft von Vortheil.

Wenn die organischen Substanzen dem Eisenchlorür
 einen kleinen Theil der Salpetersäure entziehen, so müssen
 die relativen Mengen beider einen Einfluss auf die Reaction
 geltend machen. Je mehr organische Substanzen vor-
 handen sind, um so grösser wird der Fehler sein, und je
 mehr Eisen man anwendet, um so weniger wird die Wir-
 kung der organischen Substanzen bemerkbar sein.

Fast ist es überflüssig, diese Behauptung durch den Versuch zu beweisen; allein ich habe gleiche Gewichtsmengen Salpetersäure bei Gegenwart derselben organischen Substanz bestimmt, indem ich die Mengen der letzteren wie die des Eisens variiren liess, und um die corrigirende Wirkung eines Ueberschusses von Eisen besser nachweisen zu können, wählte ich diejenige organische Substanz, deren Gegenwart den grössten Fehler herbeizuführen schien, nämlich den Rohrzucker.

I. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 500 Mgrm. Eisen:

gefundene Salpeters.	73,5 Mgrm.	} Fehler 4,8 Mgrm.
berechnete „	80,1 „	

II. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 1 Grm. Eisen:

gefundene Salpeters.	76,7 Mgrm.	} Fehler 3,4 Mgrm.
berechnete „	80,1 „	

III. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 4 Grm. Eisen:

gefundene Salpeters.	78,0 Mgrm.	} Fehler 2,1 Mgrm.
berechnete „	80,1 „	

Also durch hinreichende Vermehrung des Eisens (eine solche ist, wie wir sahen, ohne Nachtheil) gelangt man selbst in sehr ungünstigen Fällen zu sehr genauen Resultaten; dabei sind die relativen Mengen der Salpetersäure und des Zuckers ohne Einfluss, d. h. der Fehler vergrössert sich nicht, wenn man sehr kleine Mengen Säure bei Gegenwart eines verhältnissmässig sehr grossen Ueberschusses an Zucker bestimmt.

IV. 20 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 4 Grm. Eisen:

gefundene Salpeters.	9,7 Mgrm.	} Fehler 1,0 Mgrm.
berechnete „	10,7 „	

Vermindert man dagegen die Menge des Eisens, während man die des Zuckers vermehrt, so wird der Fehler beträchtlicher.

V. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 1 Grm. Zucker, 500 Mgrm. Eisen:

gefundenen Salpeters.	71,6 Mgrm.	} Fehler 8,5 Mgrm.
berechnete „	80,1 „	

Es wird demnach immer vortheilhaft sein, die organischen Substanzen möglichst zu entfernen und einen grossen Ueberschuss an Eisen anzuwenden.

In Folgendem fasse ich das Gefundene kurz zusammen:

Im Allgemeinen hindern die organischen Substanzen nicht, bei Bestimmung der Salpetersäure ein hinreichend annäherndes Resultat zu erhalten.

Sind dieselben in grosser Menge zugegen, und sind sie von der Art, dass sie einen erheblichen Fehler veranlassen können, so ist es gut, sie möglichst zu entfernen.

Ist eine Abscheidung der organischen Stoffe nicht möglich, während dieselben doch im Stande sind, einen Theil der Salpetersäure zu zersetzen, so kann man wenigstens ihre Wirkung durch einen hinreichenden Ueberschuss an Eisenchlorür vermindern.

Jedenfalls ist es vortheilhaft, viel mehr Eisen anzuwenden, als der Theorie nach nöthig wäre, um die Salpetersäure in Stickstoffoxydgas umzuwandeln.

Um vollkommen sicher zu sein, muss man ein Mittel kennen, durch welches die Resultate meiner analytischen Methode controlirt werden können:

Ich habe auf folgende Beobachtung eine Controle basirt:

Bezeichne A eine bei Gegenwart organischer Substanzen zu bestimmende Menge Salpetersäure; jene mögen bei der Bestimmung einen gewissen Fehler, z. B. $\frac{1}{50}$ A verursachen. Hätten wir vor der Bestimmung zu A eine Menge B von Salpetersäure gesetzt, so würden die organischen Substanzen auch auf B reagirt haben, und der Fehler würde grösser sein als $\frac{1}{50}$ A; ich will nicht sagen, dass dieser der Säuremenge proportional, also $= \frac{1}{50} A + \frac{1}{50} B$ sei, sondern nur, dass er grösser sei.

Man theile die Lösung des salpetersauren Salzes in zwei gleiche Theile; der eine diene zur Bestimmung, zu dem andern setze man ein bekanntes Gewicht von Salpeter, und führe gleichfalls eine Bestimmung aus. Wenn die organischen Substanzen ohne Einfluss sind, so wird man

bei der zweiten Bestimmung einen Ueberschuss an Säure finden, der demjenigen genau gleich ist, welchen man in den zweiten Theil der Lösung gebracht hat; ist der Ueberschuss geringer, so beweist die Differenz, dass die organischen Substanzen einen Fehler veranlassen und giebt zugleich ein Maass, letzteren annäherungsweise zu bestimmen. Natürlich müssen beide Versuche unter Umständen ausgeführt werden, welche eine Vergleichung möglich machen.

Der grösseren Klarheit wegen ist im Vorausgehenden angenommen, dass die Operationen bei der Analyse keinen Fehler herbeiführen. Dies ist nun nicht der Fall, daher ist die durch den Controlversuch gefundene Differenz nur eine Complication des durch die organischen Substanzen veranlassten Fehlers und desjenigen Fehlers, mit welchem die Analyse behaftet ist. Eine Controle von absoluter Genauigkeit kann man jedoch nicht verlangen.

Dritter Theil.

Die einfachste Art, die Salpetersäure in dem Tabak zu bestimmen, würde darin bestehen, dass man eine gewisse Menge, z. B. 10 Grm. gepulverte Blätter, in den Ballon A brächte, Wasser hinzufügte und mit dem Gemisch nach der angegebenen Methode verführe. Doch spricht hiergegen die Anwesenheit der organischen Substanzen.

Die Tabakblätter geben durchschnittlich 20 p. C. Asche; demnach enthalten 10 Grm. etwa 8 Grm. organische Bestandtheile. Jede der Substanzen, welche diese 8 Grm. bilden, kann während der Hauptreaction eine kleine Menge Salpetersäure consumiren, daher kann die Summe aller partiellen Fehler, wenn auch der einzelne zu vernachlässigen wäre, doch von Bedeutung werden. Nun wird zwar der Einfluss der organischen Substanzen durch einen Ueberschuss von Eisen vermindert, allein bei Gegenwart von 8 Grm. organischer Bestandtheile würde man 20 bis 30 Grm. Eisen zufügen müssen, während vielleicht nur einige Milligramme Salpetersäure zu bestimmen sind. Die Genauigkeit der Bestimmung würde demnach durch die angeführten Beispiele nicht mehr verbürgt werden.

Man wird daher besser zunächst den grössten Theil der organischen Substanzen zu entfernen suchen; dies gelingt auf verschiedene Weisen. Die folgende scheint mir ihrer Einfachheit wegen die beste.

Der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Tabak wird äusserst fein gepulvert; man wägt 10 Grm. davon ab, befeuchtet dieselben mit 15 bis 20 Grm. Wasser, mengt den Tabak nach einer kurzen Digestion, z.B. mit gebröckeltem Sandstein, grobem Sand, gestossenem Glas etc. und bringt das Ganze in einen Verdrängungsapparat, um den Tabak vollständig auszuziehen. Die Gegenwart der fremdartigen Bestandtheile bewirkt, dass das Lösungsmittel den Tabak leichter durchdringt; allein würde er sich zusammensetzen, und in Folge seiner feinen Zertheilung das Abfließen der Flüssigkeit sehr verzögern. Man fügt noch eine Quantität Alkohol hinzu, so dass der Ballon des Apparats, der 200 Cubikcentim. fasst, zur Hälfte gefüllt ist; dann lässt man den Tabak ungefähr 6 Stunden ausziehen. Die Anwendung einer Spirituslampe gestattet das Kochen zu reguliren, so dass die Operation allein vor sich geht und man nur dann und wann nachzusehen braucht.

Die Salpetersäure kann im Tabak an Kali, Kalk, Magnesia, Ammoniak und Nikotin gebunden sein; alle diese Salze sind in Alkohol löslich, das salpetersaure Kali löst sich jedoch nur schwer; es ist daher, um den Tabak sicher vollständig auszuziehen, vortheilhaft, etwas Wasser in den Ballon zu giessen; der Alkohol, welcher destillirt, ist dann weniger concentrirt und zur Lösung des salpetersauren Kalis geeigneter.

Noch ist es gut, die Flüssigkeit schwach alkalisch zu machen. Die meisten Tabake enthalten einen Ueberschuss von Aepfelsäure und Citronensäure. Der Alkohol nimmt dieselben auf und sie befinden sich in dem Ballon in Berührung mit den salpetersauren Salzen. Es ist nun wohl nicht unmöglich, dass die organische Säure einen Theil der Salpetersäure frei macht, und dass letztere in einer kochenden alkoholischen Lösung zersetzt wird. Die zweite Annahme ist nicht unwahrscheinlich, und die erstere kann man nach folgendem Versuche nicht verwerfen:

Man löse reine Oxalsäure in Aether und bringe zur Lösung gepulverten Salpeter, filtrire und verdampfe den Aether. Einige Tropfen Wasser, welche zurückbleiben, enthalten Salpetersäure, wie die einfache Reaction mit Schwefelsäure und Eisenvitriol beweist. Wiederholt man den Versuch mit Aether, welcher frei von Oxalsäure ist, so findet man in dem beim Verdampfen bleibenden Rückstand keine Spur Salpetersäure; diejenige, welche man in dem ersten Versuche fand, war offenbar durch die organische Säure frei gemacht worden.

Ausserdem ist bekannt, dass kräftige flüchtige Mineralsäuren durch organische Säuren aus ihren Salzen ausgetrieben werden können.

Ist der Tabak erschöpft, so verdampft man die Flüssigkeit in einer Schale; indem der Alkohol entweicht, setzen sich die Harze, Wachse und Fette ab. Man engt den Auszug bis auf ein Volumen von 1 bis 2 Cubikcentim. ein und bringt ihn in ein Fussglas. Es ist unnütz zu filtriren, denn die ausgeschiedenen Substanzen haften an der Schale; man wäscht sie zwei bis drei Male mit einigen Tropfen Wasser aus, so dass der ganze Auszug mit Einschluss der Waschwässer 4 bis 5 Cubikcentimeter beträgt. Man bringt ihn ohne weitere Behandlung durch Absorption aus dem Glase in den Ballon A, nachdem das Eisenchlorür in demselben bereitet und gekocht worden ist.

Soll die Analyse richtig werden, so müssen natürlich alle salpetersauren Salze durch den Alkohol aus dem Tabak ausgezogen und die organischen Substanzen müssen hinlänglich entfernt sein.

Die erste Bedingung wird erfüllt, wenn der Tabak sehr fein gepulvert war. Man behandelt denselben mit Wasser, kocht, filtrirt, verdampft; nimmt den Rückstand mit wenig Alkohol auf, filtrirt und verdampft aufs Neue. Der abermalige Auszug kann auf ein sehr geringes Volumen eingeengt werden, weil er aus einem schon mit Alkohol behandelten Tabak hervorgegangen ist. Sucht man in demselben Salpetersäure, wie wenn es sich um eine Bestimmung handelte, so erhält man nur Spuren von Stickstoffoxyd.

Die zweite Bedingung ist gleichfalls erfüllt. Der Auszug ist frei von aller Holzfaser und frei vom grössten Theil der eiweissartigen und der braunen Substanzen, welche aus der Veränderung derselben hervorgehen; ausserdem sind fast alle Salze mit organischer Säure abgeschieden, die äpfelsauren, citronsauren, oxalsauren, pectinsauren, ulminsauren Kalk- oder Kalisalze, ferner die Harze, Wachse und Fette. Auch Stärke und Pflanzenschleim würden durch den Alkohol entfernt worden sein, wenn der Tabak deren enthielte. Man findet im Auszug alles Nikotin und Ammoniak, kleine Mengen von braunen Substanzen und Harzen, die durch das Nikotinsalz gelöst wurden; ferner Salzsäure, Salpetersäure, Essig-, Aepfel- und Citronsäure. Das Nikotin ist der vorwaltende Bestandtheil im Auszug, und dieser ist hinlänglich von organischen Substanzen befreit, um zur Salpetersäurebestimmung zu dienen.

Folgendes habe ich bei Ausführung des am Ende des zweiten Theils dieser Arbeit beschriebenen Controlversuchs gefunden:

I. Ein Auszug von 20 Grm. Tabak (*Lot*) wurde in zwei gleiche Theile getheilt.

Der Theil No. 1. gab:

Salpetersäure: 48 Milligrm.

2 Grm. Eisen wurden angewendet.

Der Theil No. 2. wurde mit 150 Mgrm. salpetersaurem Kali versetzt und gab:

Salpetersäure: 129 Mgrm.

Es wurden ebenfalls 2 Grm. Eisen angewendet.

Die Differenz zwischen beiden Resultaten betrug 81 Mgrm.; 80,1 Mgrm. Säure waren dem Theil No. 2. zugesetzt worden.

II. Ein Auszug von 20 Grm. Tabak (*Ille-et-Vilaine*) wurde in zwei gleiche Theile getheilt.

Der Theil No. 1 gab:

Salpetersäure: 37,3 Mgrm.

2 Grm. Eisen wurden angewendet.

Der Theil No. 2. wurde mit 100 Mgrm. salpetersaurem Kali versetzt und gab:

Salpetersäure: 91,3 Mgrm.

Es wurden ebenfalls 2 Grm. Eisen angewendet.

Die Differenz zwischen beiden Resultaten beträgt 54 Mgrm.; 53,4 Mgrm. Säure waren dem Theile No. 2. zugesetzt worden.

Wenn die in diesen Auszügen enthaltenen organischen Substanzen einen wesentlichen Fehler veranlasst hätten, so würden die Differenzen zwischen den Resultaten der Theile No. 1. und No. 2. beträchtlich geringer gewesen sein, als die Mengen der zu den Theilen No. 2. zugesetzten Säure. Jene sind aber im Gegentheil wenig grösser, was ganz natürlich ist, sobald die organischen Substanzen keinen merklichen Fehler herbeiführen, denn dann tritt der Fehler, mit welchem das Verfahren behaftet ist, hervor, und bekanntlich ist bei gleichen Volumen der reagirenden Flüssigkeit der Verlust an Säure um so grösser, je geringer die Menge der vorhandenen Säure ist. Demnach muss der Verlust, welcher bei den mit den Theilen No. 1. ausgeführten Bestimmungen eintrat, grösser sein als derjenige, welchen man bei den Theilen No. 2. erleidet.

Ich habe die Resultate, welche der Tabak liefert, ausführlicher angegeben, weil die meisten Vegetabilien bei einer gleichen Behandlung Auszüge geben, die wenig organische Substanzen enthalten, so dass der hier betrachtete Fall als ein allgemeiner angesehen werden kann.

Leider habe ich bei der Bestimmung des Gehaltes sehr vieler Tabaksorten an Salpetersäure nicht den eben angegebenen Weg eingeschlagen, obgleich er zu den genauesten Resultaten führt. Ich muss gestehen, dass ich bei den ersten Versuchen, die mir zeigen sollten, ob die organischen Substanzen bei meiner Methode einen Fehler veranlassten, diejenigen Substanzen angewendet habe, welche die Resultate am wenigsten ändern, und indem ich zu schnell von den angewendeten auf alle organische Substanzen schloss, hielt ich die Ausnahme für die Regel; ich nahm an, dass die organischen Substanzen keinen merklichen Einfluss auf die Genauigkeit der Methode ausübten, und behandelte zur Bestimmung des Salpetersäuregehaltes sehr vieler Tabaksorten nicht einen Extract, sondern die fein gepulverten Blätter selbst. Als ich meinen Irrthum

erkannte, habe ich den ganzen zweiten Theil dieser Arbeit wiederholt, der demnach um so mehr Vertrauen verdient. Ich habe es nicht für rathsam gehalten, auch meine Tabakanalysen zu widerholen, und zwar hatte ich folgende Gründe:

Ich fand durch Analysen, die zur Vergleichung vorgenommen wurden, dass, wenn unmittelbar mit den Blättern operirt worden war, der Fehler, den der Ueberschuss an organischen Substanzen herbeigeführt hatte, nie das Zehntel der wirklich vorhandenen Salpetersäure überstieg. Ein solcher Fehler stört, wenngleich er beträchtlich ist, die aus meinen Analysen abgeleiteten Schlüsse nicht. Ich habe nachgewiesen, dass der Salpetersäuregehalt in verschiedenen Proben derselben Tabaksorte, die auf gleiche Weise in benachbarten Orten bereitet waren, schwankt, dass also die Natur des Bodens einen bedeutenden Einfluss auf den Gehalt der Tabaksorten an salpetersauren Salzen ausübt. Es ist jedoch von wenig Interesse, die Salpetersäure mit äusserster Genauigkeit zu bestimmen, so lange nicht Analysen der Bodenarten, in denen die Tabake gewachsen, ausgeführt worden sind.

In folgender Tabelle sind die Resultate meiner Analysen angegeben, und zwar sind die Procente auf den in Gay-Lussac's Wasserbad getrockneten Tabak bezogen.

Unter ausgeripptem Blatt verstehe ich das Tabakblatt, dem die Hauptrippe, nicht aber die seitwärts gehenden Nerven genommen sind.

Französische Tabake.

		Salpetersäure.
<i>Nord</i>	{ Ausgeripptes Blatt	1,49 p. C.
	{ Rippe	5,00
<i>Pas de Calais</i>	{ Ausger. Bl.	1,74
	{ Rippe	5,99
<i>Elsass</i>	{ Ausger. Bl.	0,23
	{ Rippe	0,46
<i>Ille-et-Vilaine</i>	{ Ausger. Bl.	0,48
	{ Rippe	2,10
<i>Lot</i>	{ Ausger. Bl.	0,60
	{ Rippe	2,08

		Salpetersäure.
Lot-et-Garonne	{Ausgeripptes Blatt	0,90 p. C.
	{Rippe	1,98

Tabake von Algier.

Algier. Colon.	{Ausger. Bl.	0,74
(Provinz Algier).	{Rippe	6,10
Algier. Arab.	{Ausger. Bl.	0,14
(Provinz Algier).	{Rippe	1,04

Europäische Tabake.

Holland	{Ausger. Bl.	2,00
	{Rippe	5,12
Ungarn	{Ausger. Bl.	0,39
(Szegedin)	{Rippe	3,11
Ungarn	{Ausger. Bl.	0,02
(Debreczin)	{Rippe	0,43
Mazedonien	{Ausger. Bl.	0,02
	{Rippe	0,25

Tabake.

Maryland	{Ausger. Bl.	0,09
	{Rippe	0,74
Kentucky	{Ausger. Bl.	0,97
	{Rippe	5,67
Havana	{Ausger. Bl.	0,14
	{Rippe	0,72
Brasilien	{Ausger. Bl.	0,08
	{Rippe	1,80
Paraguay	{Ausger. Bl.	1,80
	{Rippe	4,70
Java	{Ausger. Bl.	0,02
	{Rippe	0,15

Es überrascht, dass der Gehalt der Rippen an Salpetersäure den der Blätter oft so bedeutend übersteigt. Einige Rippen enthalten gegen 6 p. C. Salpetersäure, dem entsprechen 11 p. C. Salpeter. Nähert man einem Häufchen von Pulver dieser Rippen ein angezündetes Streichhölzchen, so schreitet die Verbrennung freiwillig nach und nach vorwärts, und man beobachtet das rasche Abbrennen, welches den stark salpeterisirten Substanzen eigenthümlich ist.

Ausserdem sieht man, wie schwankend der Salpetersäuregehalt der verschiedenen Tabaksorten ist; die äussersten Grenzen sind für die ausgerippten Blätter 0,02 und 2,00 p. C.; für die Rippen 0,15 und 6,10 p. C. Zwischen dem Salpetersäuregehalt und den physikalischen oder chemischen Eigenschaften des Tabaks habe ich keine Beziehung nachweisen können; auch besteht kein Verhältniss zwischen der Menge der salpetersauren Salze und der Verbrennbarkeit des Tabaks. Der Kentucky-Tabak brennt ziemlich schlecht und ist reich an salpetersauren Salzen. Die Tabake von Java, Brasilien und Maryland brennen gut und sind arm an Nitraten; der ungarische Tabak enthält deren nicht viel und brennt ausgezeichnet.

Sehr interessant würde ein Vergleich der Tabake und der Bodenarten, auf denen sie gebaut wurden, hinsichtlich ihres Gehaltes an Nitraten sein.

Die ungleiche Vertheilung der salpetersauren Salze tritt nicht nur hervor, wenn man die Rippen mit den Blättern vergleicht, sondern auch, wenn man die verschiedenen Theile einer Rippe oder eines ausgerippten Blattes unter sich vergleicht.

Für einige schöne Blätter des *Löt*-Tabaks habe ich die in den verschiedenen Theilen der Rippen, Blätter und Nerven enthaltenen Mengen Salpetersäure bestimmt.

Die Rippen, welche ungefähr wie Fig. 4. zeigt in drei Partien getheilt waren, gaben folgende Resultate:

Partien No. 1.	2,50 p. C.	} Salpetersäure.
" " 2.	3,30 "	
" " 3.	1,35 "	

Die Salpetersäure vermindert sich also da, wo das Blatt dünner wird. Dass die Partien No. 1. einen geringern Gehalt an Salpetersäure als die Partien No. 2. haben, rührt daher, dass sie ausser einem Theile der Rippe das Gewebe (*caboche*) enthalten, welches die Rippe mit dem Stiel verbindet.

Die Blätter wurden in zwei Partien getheilt, wie ebenfalls aus Fig. 4. zu ersehen ist; sie gaben folgende Resultate:

Partie No. 1. 0,43 p. C. }
 " " 2. 0,24 " } Salpetersäure.

Der Gehalt an Salpetersäure scheint also in den von der Rippe entfernten Theilen des Blattes abzunehmen.

Die Seitennerven besitzen dieselbe physikalische Beschaffenheit als die Hauptrippe; man sollte also annehmen, dass sie ebenfalls reicher an Salpetersäure wären, als das eigentliche Blatt, doch beweist der Versuch das Gegentheil.

Nerven 0,44 }
 Blätter, frei von Rippen und Nerven 0,38 } Salpetersäure.

Noch habe ich untersucht, ob der Hauptsitz der Nitate in einer Rippe sich in dem Gefässbündel, oder in dem Gewebe, das dieses umgiebt, befindet. Beide enthielten fast gleich viel.

Gefässe 2,67 }
 Umliegendes Gewebe 3,00 } Salpetersäure.

Bekanntlich hat der zur Schnupftabakfabrikation bestimmte Tabak zwei Gährungen zu bestehen, die eine in Masse, die andere in Behältern; beide zusammen dauern ungefähr 18 Monate. Während derselben bleibt der Gehalt an Salpetersäure unverändert. Dies ist um so merkwürdiger, da sich bei der fauligen Gährung die salpetersauren Salze sehr schnell zersetzen. Ich hoffe hierüber später noch einige Beobachtungen mittheilen zu können.

Die verschiedenen Mengen Säure, die ich in Tabaken, bei welchen die Gährung verschieden weit vorgeschritten war, gefunden habe, sind folgende:

Tabak in Massen (Mittel aus verschiedenen Proben ders. Masse) 0,74 p. C. im getrockn. T.
 Erstes Einbringen in die Behälter 0,73
 Erste Umfüllung 0,70
 Zweite " 0,72
 Dritte " 0,72

Diese Zahlen beweisen hinlänglich, dass die salpetersauren Salze während der Gährung des Tabaks der Zersetzung widerstehen.

Fig. 1.

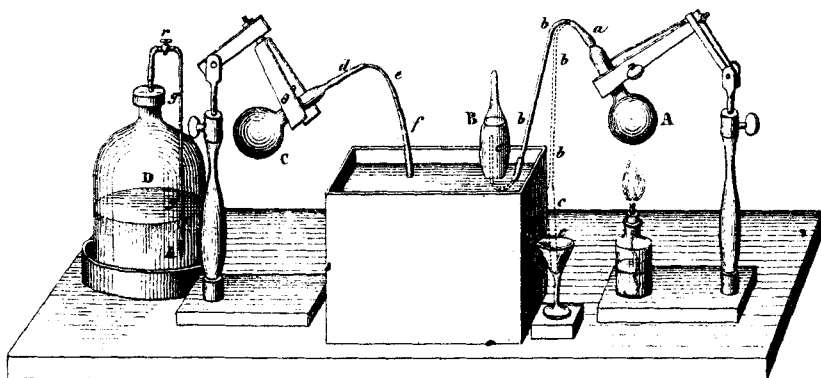


Fig. 2.

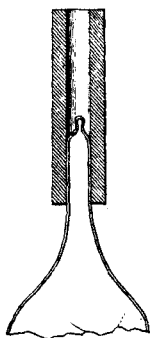


Fig. 4.

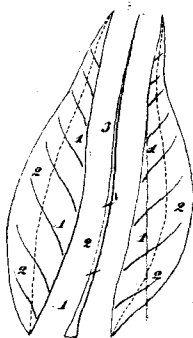


Fig. 3.

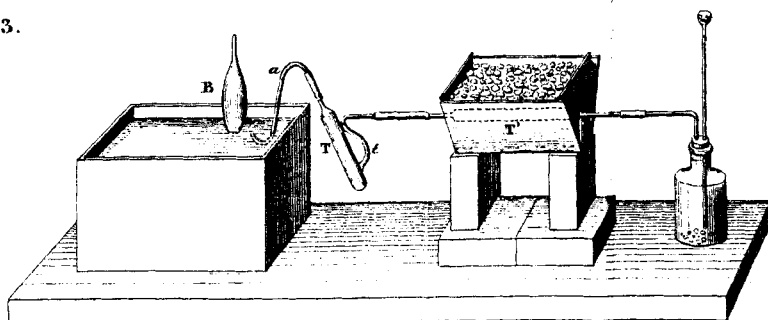


Fig. 1.

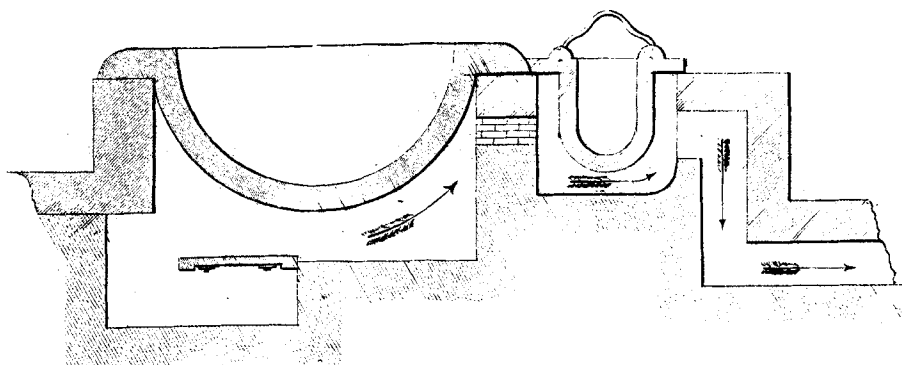


Fig. 3.

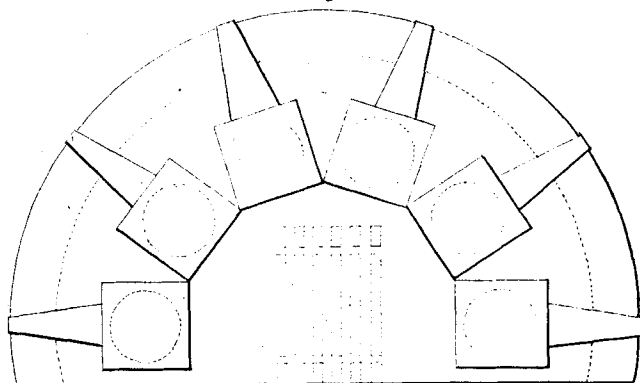


Fig. 4.

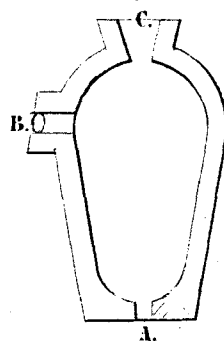


Fig. 2.

