ein und derselben Quelle zu stammen, wofür eben sowohl die gleiche dunkelbraune Farbe und der lockere Aggregatzustand, als auch die grosse Aehnlichkeit derselben in Ansehung ihrer Bestandtheile sprechen.

Unsere Analysen ergaben:

	I. von H.	II. von L.	III. von N. S.
Eisenoxyd (mit sehr wenig Alaunerde)	40,316	37,718	38,987 Proc.
Manganoxydoxydul	13,273		
Kohlensauren Kalk	1,355	12,141	13,004 "
" Talkerde	0,661		
Kupferoxyd	0,367	0,907	0,898 "
Arsensäure	0,026	0,029	0,155 "
Sand und erdige Theile	27,033	26,953	24,234 "
Wasser, als Glühverlust	15,538	21,214	21,394 "
Beigemenge organische Substanz	0,140		
	98,709	98,962	98,672 Proc.

Ueber die Bereitung der chemisch-reinen Salpetersäure;

von

Ohlert,

Apotheker in Miloslaw.

Bei der Prüfung der Methoden zur Darstellung derselben habe ich, unterstützt durch meinen Sohn, einige mir bemerkenswerth erscheinende Beobachtungen gemacht, die ich im Folgenden gebe.

Bei Destillationen im Sandbade soll die Retorte auf eine 4—1½ Zoll hohe Sandschicht gelegt und dann mit Sand umschüttet werden, wie die meisten Lehrbücher angeben; dieses ist, wie sich bald zeigen wird, ungenau.

Es muss bei dergleichen Destillationen, besonders der Säuren und aller specifisch schwereren Flüssigkeiten, wie Herr Dr. Mohr in seiner pharmaceutischen Technik auch angiebt, eine der Grösse der anzuwendenden Retorte entsprechende Kapelle, also eine solche, welche 4, höchstens 1½ Zoll zwischen jener und dieser Raum bietet, dazu

bestimmt werden, und die untere Sandschicht, auf welche die Retorte aufgelegt wird, eine höhere sein, als der Abstand der Wände seitwärts ist, um jedes Stossen, hervorgerufen durch eine plötzliche Entwicklung gespannter Dämpfe, zu vermeiden. Diese findet nur immer dann statt, wenn der Kapellenboden mit einer dünneren Sandlage bedeckt ist, als die Seiten an dieser, dem Feuer ohnehin so nahen Stelle, wodurch ihm eine starke und rasche Einwirkung auf die Flüssigkeit in der Retorte gestattet wird, auf einem Punkte, wo die durch den erzeugten Dampf zu hebende Flüssigkeitssäule am höchsten ist, was die starke Spannung und Ausstossung desselben verursacht.

Diese stossweise in die Kühlgeräthschaft geworfenen stark gespannten Dämpfe lassen sich weder bei Röhrenkühlung, noch selbst bei vorgelegter grosser Retorte und dem stärksten Wasseraufflusse rasch verdichten; sie werden deshalb zu den Fugen herausgestossen, was einen bedeutenden Verlust, eine Verbreitung derselben im Laboratorium, die dem Arbeiter höchst lästig wird, herbeiführt, und was noch wichtiger, ein Uebespritzen und dadurch eine Verunreinigung des Destillats bewirkt.

In diesem Falle destillirt auch sehr wenig über, und weder ein Vermindern noch Vermehren des Feuers hilft dem ab; es verdampft dann entweder ganz wenig und stösst doch auch, oder das Stossen nimmt so überhand, dass man die Arbeit unterbrechen muss.

Wohl aber beseitigt man diesen Uebelstand ganz, wenn man die Retorte nicht, wie üblich (jedoch in unsern Apotheken nicht mehr allgemein üblich. H. Wr.), in die im Laboratorium befindliche eingemauerte, unpassend grosse Sandkapelle legt, welche hierzu Veranlassung ist, sondern, wie oben angeführt, eine der Grösse der Retorte entsprechende auswählt, sie mittelst eines eisernen Ringes in einen Windofen einhängt und auf die ebenfalls oben angegebene Art in dieser in Sand einlegt.

Erwähnte Kapellen werden uns in den gegossenen gusseisernen Kesseln mit Rand, oder in jedem Eisenhandel, in den sogenannten Grapen aus Gusseisen, von denen die

Füsse abgesägt werden müssen, in jeglicher Grösse, zu billigen Preisen und noch zu verschiedenen andern Arbeiten brauchbar, dargeboten.

Das Feuer kann nun, wegen der seitlichen dünneren Sandlagen, die oberen Flüssigkeitsschichten leicht bis zum Kochen erhitzen und nicht zu stark auf die unteren einwirken, so dass ein lebhaftes Verdampfen von der ganzen Oberfläche aus eintritt, ohne irgend ein Stossen, und eine schnelle Beendigung der Destillation ohne Verlust u. s. w. ermöglicht wird.

Die Verunreinigung des Destillats durch Ueberspritzen kann wohl leicht auch in vielen Fällen durch Heben der Mündung des Retortenhalses über die Horizontalebene verhütet werden.

Aber selbst bei regelmässigem Fortgange darf bei der Rectification der Säuren keine Luftkühlung mit angewendet werden, und es muss auch jedenfalls bei Röhrenkühlung sogar die Röhre nicht zu weit am oberen Ende hervorstehen, weil zwischen dem einmündenden Retortenhalse und der Kühlröhre ein Wärmeheerd entsteht, der eine fortwährende Verdampfung der Säure durch die nicht lutirten Mündungen herbeiführt, welches gleichfalls Verluste und Unannehmlichkeiten bringt.

Sowohl bei Verdichtung durch mit Wasser kalt gehaltene Röhren, als auch bei Kolbenkühlung muss man wohl oft Allongen anwenden. Hierzu habe ich mich bei ersteren der oben und unten abgesprengten bauchigen Medicinflaschen, am häufigsten der langen Flaschen vom Cölnischen Wasser u. s. w. bedient. Diese alle sind aber durchaus zu verwerfen, weil in der Biegung der Allonge, wenn die Kühlröhre nicht allzu steil herabgeführt wird, ein Reservoir einer chlorhaltigen Salpetersäure gegeben ist, welches die nachfolgende fortwährend verunreinigt.

Bei Kolbenkühlung ist eine Verlängerung des Retortenhalses bis in die Mitte des Kolbens nothwendig, und dann entweder, wenn der Hals zu dick ist, am einfachsten durch den passenden Hals einer andern Retorte oder Kolbens, oder falls die Röhrenmündung des Kolbens zu

weit ist, eine Verschlussung dieser sehr leicht durch abgesprengte Linimentgläser zu bewirken.

Letztere werden etwa 4 Zoll vor ihrer Verengung zum Halse und gleichfalls der Rand des Halses abgesprengt und mit einem Schleifstein glatt abgeschliffen.

Allerdings verdampft zwischen den übereinandergeschobenen Röhren Salpetersäure, wie oben bei der Röhrenkühlung angeführt worden ist, bei einer möglichst lang gewählten und übergeschobenen Röhre, doch aber nicht sehr bedeutend.

Ist die gläserne Kühlröhre des Liebig'schen Apparates, wie dieses vorkommt, so weiter Mündung, dass der Retortenhals diese nicht schliesst, so kann man sich ebenfalls der abgesprengten Linimentgläser zum sehr vortheilhaften Verschluss bedienen. In diesem Falle aber muss ich rathen, die Stelle im Innern der Kühlröhre, über welcher der Retortenhals endigt und wo die heissen Tropfen herabfallen, mit einem Stück Glas zu bedecken, damit der heisse Tropfen nicht auf die kalte Glasröhre falle und diese zersprengt.

Bei angewendeter Kolbenkühlung bediene ich mich einer schiefen Ebene, deren Winkel nach Belieben und Umständen bestimmt wird, auf welcher das Kühlgefäss — welches auf einem Brettchen steht und durch eine keilförmige Unterlage horizontal gestellt wird — leicht hin- und hergeschoben werden kann und so eine leichte und bequeme Entfernung und Wiedervereinigung der Vorlage zulässt, um sowohl das Abtröpfelnde prüfen, als auch den Kolben mit einem andern vertauschen zu können.

Als Kühlgefäss für den Kolben nehme ich ein seiner Grösse angemessenes, nicht hohes, hölzernes Gefäss, in welches der Kolben, mit einem Netz bedeckt, eingelegt und festgebunden wird, und lasse aus einem Reservoir fortwährend kaltes Wasser auf diesen fliessen, welches aus dem Kühlgefäss durch ein langes Rohr in ein zu wechselndes Gefäss abgeleitet wird.

Das Wasserreservoir, so wie das Abflussrohr des Kühlgefässes sind mit Hähnen zur Regulirung des Zu- und Abflusses versehen.

Den keilförmigen Untersatz stelle ich gewöhnlich so her, dass ich unter das Brettchen, auf welchem das Kühlgefäß steht, ein schmales Kästchen von entsprechender Länge so weit unterschiebe, bis die horizontale Lage erreicht ist, und verhindere das Herabgleiten desselben durch zwei vorgesteckte Nägel in Oeffnungen, welche in die schiefe Ebene gebohrt worden sind.

Nachdem ich die oben angeführten Handgriffe und Apparate, durch viele Versuche dahin geführt, anwendete, erzielte ich bei bequemer und vortheilhafter Arbeit ein gutes Präparat, in so weit diese darauf von Einfluss ist. Es gestattet mir nämlich die Abkühlung durch das gläserne Kühlrohr oder durch einen Kolben bewirkt und auf oben angeführte Art verfahren, eine leichte und fractionirte Abnahme und deshalb Prüfung und Sonderung der verschiedenen Producte in Rücksicht auf ihre Reinheit und eine Einsicht in den Gang der Arbeit, verhindert die Verbreitung der unangenehmen Salpetersäuredämpfe, daher Belästigung des Arbeiters, der Verluste und eine Verunreinigung durch Ueberspritzen, weil kein Stossen beim Kochen eintritt.

Es wurde nun zuerst die Trennung des Chlors durch Rectification und Zurückstellung der chlorhaltigen Säureantheile versucht.

I. 48 Unzen rohe Salpetersäure von 1,327 spec. Gew. destillirt und zur Abkühlung der Liebig'sche Apparat benutzt, wurden in Fractionen abgenommen.

44 Unzen mussten als chlorhaltig bei Seite gestellt werden, die später gehende war zum pharmaceutischen Gebrauch genügend rein. In der Retorte blieben 3 Drachmen zurück. Der Verlust betrug 6 Unzen wegen des fortwährenden heftigen Stossens.

II. 48 Unzen einer sogenannten käuflichen reinen Säure von 1,345 spec. Gew. wurden aus einer bis zu drei Viertel des Inhalts damit gefüllten Retorte destillirt. Nach der 18ten Unze zeigte sich der Chlorgehalt nur noch sehr gering; als noch 3 Unzen übergegangen waren, musste die Säure in eine andere Retorte gebracht werden, weil

jene gesprungen war. Sie hatte jetzt ein spec. Gew. von 1,360 und war so rein, dass die davon abdestillirte Säure zum pharmaceutischen Gebrauche benutzt werden konnte.

III. Von 60 Unzen derselben reinen Säure von 1,345 spec. Gew. mussten 21 Unzen als unbrauchbar beseitigt werden. Der Verlust betrug 2 Unzen.

IV. 36 Unzen einer gleichen Säure hatten bis zur 21sten übergegangenen Unze den stärksten Chlorgehalt. Die späteren 12 Unzen waren aber auch nicht genügend rein, weil die als Allonge benutzte Flasche vom Cölnischen Wasser, wie sich beim Auseinandernehmen des Apparats zeigte, in ihrer Biegung ein Reservoir für die chlorhaltige Säure gebildet und diese alle nachfolgende verunreinigt hatte. Die in der Retorte zurückgebliebene betrug 3 Drachmen, der Verlust 2 Unzen.

V. 32 Unzen derselben Säure, in demselben Apparate, aber mit einer besser geformten Allonge versehen, gaben $44\frac{1}{4}$ Unzen chlorhaltiger, $15\frac{1}{2}$ Unzen zum pharmaceutischen Gebrauch genügend reine; $\frac{1}{2}$ Unze blieb in der Retorte. Der Verlust betrug $4\frac{1}{2}$ Unzen.

Das Resultat dieses letzten Versuches ist zwar ein besseres, als das des vorletzten, aber doch nicht ein günstiges zu nennen.

Da die blosse Rectification einer Säure von 1,327 bis 1,345 spec. Gew., wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, keine guten Erfolge ergab, so wurde nach Mohr's Vorschlag eine rauchende Säure genommen.

VI. Die 5te Unze des Destillats von 17 Unzen stark chlorhaltiger, rauchender Säure von 1,480 spec. Gew. zeigte sich schon zum pharmaceutischen Gebrauche geeignet. Herr Mohr hat bei Anwendung von 32 Unzen einer Säure von 1,44 spec. Gew. nur 3 Unzen chlorhaltiger zurückstellen dürfen.

VII. wurden nun auch noch nach Mohr's Anweisung 32 Unzen einer Säure von 1,345 spec. Gew. mit 1 Scrupel *Mangan oxyd. nativ. pulv.* der Destillation unterworfen; es trat bald ein gleichmässiges ruhiges Kochen, ohne das mindeste Stossen, ein, und waren nur die ersten $7\frac{1}{2}$ Unzen,

aber stark, chlorhaltig. Die später übergelassenen 23½ Unzen waren zum pharmaceutischen Gebrauche benutzbar. In der Retorte blieb ½ Unze und der Verlust betrug 6 Drachmen. In drei Stunden war die Destillation beendet.

VIII. Nochmals 32 Unzen einer gleichen Säure mit 1 Drachme *Mangan oxyd. nat.* destillirt, mussten ebenfalls 5 Unzen stark chlorhaltiger und dann noch 3½ Unzen schon ziemlich reiner Säure zurückgestellt werden. Von nun an war die Säure rein, es blieben nur 2 Drachmen in der Retorte zurück und der Verlust betrug 1 Unze, auch ging die Destillation in zwei Stunden, also rasch, bei gleichmässigem Kochen, zu Ende.

Die ersten 5 Unzen hatten ein spec. Gew. von 1,222, die folgenden 4 Unzen desgl. von 1,273, dann 7 Unzen von 1,324, 5 Unzen von 1,374, 5 Unzen von 1,400, 4¼ Unzen von 1,412.

Dieses war die reinste der bis dahin gewonnenen Säuren und der Verlust der geringste unter allen bisherigen Versuchen.

Um auch noch die Reinigung der Säure vom Chlor durch Fällung mit salpetersaurem Silber zu prüfen, die beiläufig gesagt, ebenfalls fast kostenfrei ist, weil das Chlorsilber so leicht durch eine einfache galvanische Kette reducirt werden kann, wurden

IX. 34 Unzen *Acid. nitric. crud.* von 1,345 spec. Gew. mit 10 Gran in Wasser gelöstem *Argentum nitricum* versetzt; es war hierdurch alles Chlor entfernt und noch durch Chlorwasserstoffsäure ein Ueberschuss von *Argent. nitric.* nachweisbar, demungeachtet wurde noch eine gleiche Menge nach Wittstein's Anweisung hinzugethan, damit bei statt findender Zersetzung des Chlorsilbers durch das Licht eine Fällung des frei gewordenen Chlors durch den Ueberschuss bewirkt werde.

Nach einigen Tagen hatte sich das Chlorsilber abgelagert und es wurden nun 28 Unzen der Säure so klar als möglich abgegossen, denn ganz ohne Spuren von Chlor-

silber gelang dieses nicht *). Es wurden nun 6 Unzen in vier Stunden langsam abdestillirt, so dass sich die Tropfen im Retortenhalse condensirten, und in einem an dessen Mündung untergestellten Glase aufgefangen. Ein Ueberspritzen war deshalb durchaus unmöglich, und doch waren diese 6 Unzen noch chlorhaltig und erst die folgenden 21 Unzen der Säure liessen sich als zum pharmaceutischen Gebrauche anwendbar betrachten.

Es blieben Chlorsilber und Krystalle von *Argent nitric.* in der Retorte zurück. Der Verlust betrug $\frac{1}{2}$ Unze und in der Retorte blieb gleichfalls $\frac{1}{3}$ Unze zurück.

Das *Argent. nitric.* hatte also das Chlor nicht zurückzuhalten vermocht.

Die Menge zurückgebliebenen Chlorsilbers war deutlich sichtbar grösser, als die beim Abgiessen mitgerissenen Atome, was die Vermuthung hervorrief, es sei nicht alles Chlor aus der starken Säure gefällt worden, oder das Chlorsilber darin löslich, was sich auch bestätigt fand bei der Verdünnung einer kleinen, von derselben Säure ganz klar abgegossenen Menge, welche ein Opalisiren derselben bewirkte.

Es wurde deshalb eine starke Säure mit Wasser bis zu einem spec. Gew. von 1,280 verdünnt und hiervon

*) Wenn man sich die Mühe geben wollte, die Reinigung der rohen käuflichen Salpetersäure mit vielem kupferhaltigem Silber und die Rectification der chlorfreien Säure ganz so vorzunehmen, wie ich bereits in dies. Arch. B. 41. p. 159 und in einer Entgegnung gegen einen ungerechtfertigten Angriff (ibid. B. 50. p. 23) angegeben habe, so würde man, gleichwie die zahlreichen Praktikanten unsers Laboratoriums durch die Erfahrung sehr bald zu der handgreiflichen Ueberzeugung gelangen, dass es kaum eine bequemere, leichtere und billigere Methode zur Herstellung grosser und kleiner Mengen von ganz reiner Salpetersäure geben kann, als eben die von uns beständig angewendete. Schwerlich dürfte es Einem von uns jemals wieder einfallen, zu der lästigen Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure zurückzukehren, in so fern es sich nicht um eine fabrikmässige Gewinnung von nicht völlig reiner Salpetersäure oder um eine Demonstration des chemischen Processes handelt, der dabei statt findet. H. Wacke n r o d e r.

X. $30\frac{1}{2}$ Unzen mit $\frac{1}{2}$ Drachme Silbersolution tüchtig geschüttelnd vermischt, nach fünf Tagen 25 Unzen abgegossen und destillirt, gaben ein gleiches Resultat — eine nicht chemisch reine Säure.

XI. Abermals wurde eine schon einmal mit *Argent. nitric.* vom Chlor befreite und überdestillirte Säure mit Wasser bis zu einem spec. Gew. von 1,100 verdünnt und in den erhaltenen 38 Unzen 12 Gran *Argent. nitric.* gelöst, welche nur eine unbedeutende Trübung verursachten; nach einigen Tagen destillirt, erhielt ich auch von dieser keine vollkommen reine und den grössten Theil als eine sehr schwache Säure, weshalb wiederholt folgender Versuch, aber nach Herrn Dr. Wittstein's Angabe gemacht wurde:

XII. 32 Unzen *Acid. nitric.* von 1,345 spec. Gew. wurden mit 1 Scrupel in Wasser gelöstem *Argent. nitric.* gemischt und nachdem sie tüchtig durchgeschüttelt, eine andere Flasche ganz mit dieser Säure angefüllt, um das im oberen leeren Raume verbreitete chlorwasserstoffsäure Gas zu beseitigen.

Aus dieser wurde die Säure jetzt durch einen Trichter mit langem Rohre in eine Retorte eingegossen und zur Beseitigung des Stossens, welches wegen des sich am Boden festsetzenden Chlorsilbers zu befürchten stand, der Retorte am Boden eine bedeutend dickere Sandschicht, als an den Seiten gegeben und die Flüssigkeit durch starkes Feuer rasch zum Aufwallen gebracht. Das Chlorsilber ballte sich zu kleinen Klümpchen und die Säure klärte sich, es setzten sich einige jener Klümpchen doch am Boden fest und verursachten ein mehrmaliges sehr heftiges Stossen.

Von den von $31\frac{1}{2}$ Unzen überdestillirten 30 Unzen waren die ersten 6 Unzen etwas stärker chlorhaltig, aber dennoch wie die folgenden 24 Unzen anwendbar zum pharmaceutischen Gebrauche.

Sie war in Bezug auf Reinheit der mit der grössten Menge Mangan — einer halben Drachme für das Pfund — destillirten Säure nur gleich; es waren jedoch hier auch die ersten 6 Unzen hinreichend rein erhalten worden.

Eine kleine Menge des Chlorsilbers hatte sich so fest angesetzt, dass es schwer aus der Retorte herauszubringen war.

XIII. Der vorige Versuch wurde wiederholt mit 24 Unzen derselben Säure von 1,345 spec. Gew., aber mehr salpetersaures Silber, nämlich eine Drachme desselben, in wenig Wasser gelöst, zugemischt und einige Stunden, während dessen öfters umgeschüttelt wurde, hingestellt und dann langsam destillirt.

Von den erhaltenen 22½ Unzen waren die ersten 4½ Unzen etwas mehr chlorhaltig als die folgenden 18 Unzen; letztere war die reinste der bei allen bisherigen Versuchen erhaltenen Säuren, aber doch nicht absolut chemisch-rein.

XIV. Auch nach der Vorschrift des Professors Wacke-
roder wurde in 48 Unzen Säure von 1,305 spec. Gew. ein ⅓-Thalerstück gelöst und jetzt destillirt. Auch die grosse Menge des vorhandenen salpetersauren Silbers brachte keine anderen Resultate, als die vorigen Versuche.

In dem fünften Versuche sammelte sich Säure in einer Biegung der Allonge an, was eine Verunreinigung der folgenden muthmaasslich herbeiführte; es wurden deshalb nochmals

XV. 32 Unzen einer stark rauchenden Säure von 1,460 spec. Gew. aus einer zu ¾ angefüllten Retorte langsam bis zum Aufwallen erhitzt.

Die ersten 3½ Unzen, welche so überdestillirten, waren bedeutend chlorhaltig, die folgenden 5 Unzen zum pharmaceutischen Gebrauche beinahe tauglich, spätere 7 Unzen so rein wie die des achten Versuches, und die hierauf übergegangenen 15½ Unzen noch reiner, aber nicht zu vergleichen mit den im zehnten Versuche nach Wittstein's Vorschrift erhaltenen Säure.

In der Retorte blieben 2 Drachmen zurück; der Verlust betrug 6 Drachmen.

Die Richtigkeit der Angabe des Dr. Mohr, dass man durch blosse Rectification einer starken Säure, noch leichter und vortheilhafter aber bei Zusatz von Mangan eine eben so reine Säure gewinnen könne, als durch das Fällen

des Chlorgehaltes mittelst *Argent. nitric.* u. s. w., glaube ich, gehe aus den vorangeführten Versuchen unzweideutig hervor.

Es werden aber von schwächeren Säuren nur geringe Mengen reiner Säure gewonnen und die mehr gebende rauchende ist so theuer und giebt kein reineres Product, als die gewöhnliche concentrirte rohe Säure mit *Mangan. oxyd. nat.* destillirt, so dass unfraglich nur die letztere Methode angewendet werden kann. Ja sie ist jedenfalls auch der, das Chlor mit salpetersaurem Silber zu fällen und zu rectificiren, vorzuziehen, denn der Gewinn einer nur wenig reineren und einiger Unzen mehr reiner Säure wiegt den Verlust an Silberlösung nicht auf.

Alle diese Reinigungsverfahren geben aber keine absolut reine Säure; immer zeigt sich bei Zusatz von salpetersaurer Silberlösung zu der etwas verdünnten Säure das Reagirgläschen nicht gegen das Licht, sondern einen dunkeln Gegenstand gehalten, das Chlor erkennbar an durch schwaches Opalisiren der ganzen Flüssigkeit oder des Weges, den der hineinfallende Tropfen genommen hat, was auch Wackenroder schon dadurch ausspricht, wenn er sagt, dass eine nach der von ihm angegebenen Weise gereinigte Säure, wenn mehrere Unzen mit salpetersaurer Silberlösung versetzt werden, nach einiger Zeit Chlorsilber absetze *).

Wenn es also nicht gelang, die Säure vollständig vom Chlor zu befreien, so blieb noch zu versuchen, ob aus gereinigtem Salpeter sich eine solche nicht darstellen lasse, gestützt auf die Hoffnung, in den ersten Fractionen gewiss den ganzen Chlorgehalt beseitigt zu sehen, zu welchem Behufe aus

XVI. 32 Unzen eines mit destillirtem Wasser von seinem Chlorgehalte fast ganz befreien und wohlgetrockneten Salpeters und 32 Unzen Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. die Salpetersäure dargestellt wurde.

Die Destillation begann bald; sehr leicht und gleich-

*) Man sehe den folgenden Artikel.

mässig ging die Säure in dünnem Strahle über. Später musste natürlich das Feuer verstärkt werden. Die Abkühlung machte trotz des raschen Ganges durchaus keine Schwierigkeiten.

Die 1ste Fraction von 3 Unz. 5 Drachm. von 4,531 spec. Gew. zeigte deutlichen Chlorgehalt.

» 2te » » 5 » $\frac{1}{2}$ Drachm. von 4,526 spec. Gew. bedeutend geringeren.

» 3te » » 3 » 7 » von 4,524 spec. Gew.

» 4te » » 5 » 2 » » 4,506 » »

» 5te » » 3 » $4\frac{1}{2}$ » » 4,450 » »

waren sehr rein, aber dennoch nicht absolut frei von Chlor.

Die Voraussetzungen bestätigten sich, wie der Versuch bewies, also nicht, was mir Veranlassung wurde, mich nach einem Verfahren zur Darstellung eines chemisch-reinen Salpeters umzusehen.

Als ein solches fand ich in Otto-Graham's Lehrbuch der Chemie und auch im Commentar zur preussischen Pharmakopöe von Mohr das Grote'sche sehr empfohlen.

Es wurden daher 5 Pfd. Salpeter mit 4 Unze Salpetersäure befeuchtet, wohl ausgetrocknet und auf seine Reinheit geprüft — jetzt fand sich allerdings, dass der Chlorgehalt abgenommen hatte, aber nicht gänzlich entfernt worden sei, weshalb dieses Verfahren, jedoch wie sich gleich zeigte, ohne Erfolg wiederholt wurde.

Als auch bei einer nochmaligen Wiederholung mit feinem gepulvertem Salpeter es nicht gelang, das Chlor vollständig auszutreiben, so schloss ich, dass wahrscheinlich, da sich doch eine so bedeutende Verminderung zu erkennen gab, das Misslingen jedenfalls nur in nicht allseitiger inniger Berührung der Stoffe liege, und es könne aus diesem Grunde auch eine Zerlegung der Chlorsalze und Austreibung des Chlors nicht erfolgen, bevor dieses Hinderniss nicht gehoben sei. Dieser Vorgang scheint mir auch die Entwicklung des Chlors im ganzen Verlaufe der Darstellung der Säure aus dem Salpeter zu erklären, denn bis zuletzt bleiben kleine Theile des Salpeters und des von diesem eingeschlossenen Chlorsalzes unzerlegt.

In Rücksicht darauf übergoss ich 46 Unzen Salpeter mit 1 Unze rohen Säure, die aber mit 4 Unzen Wasser verdünnt war, verdampfte zur Trockne und erhitze noch einige Zeit.

Der Salpeter wurde beim Erhitzen halbflüssig, ein Durchdringen des Salzes mit Säure und die Zerlegung alles vorhandenen Chlorsalzes dadurch ermöglicht, welches auch bei Prüfung des trockenen Salzes, das sich absolut frei von jeder Spur Chlor fand, bestätigte. Die Prüfung vor dem vollkommenen Austrocknen erwies auch einen Chlorgehalt.

Das so behandelte Salz Wochenlang aufbewahrt, blieb ganz trocken.

Schwierigkeiten bei der Reinigung, die allerdings in einer ins Sandbad gestellten grossen Porcellanschale vorgenommen werden und wobei das Umrühren des Gemenges mit einer Porcellanspatel geschehen muss, finde ich nicht, und ist es zur Gewinnung eines chemisch-reinen Salpeters das einzige mir bekannte Verfahren.

Selbst wenn kleine Quantitäten von einigen Pfunden reinen Salpeters zum pharmaceutischen Gebrauch zu bereiten sind, ist es vortheilhafter, wenngleich ein Umkrystallisiren noch nothwendiger Weise vorgenommen werden muss, als das Verfahren, nach welchem dieses vorher geschieht und dann aus dem Krystallmehl, welches in einem Glastrichter oder einer grossen Flasche, von welcher der Boden abgesprengt, geschüttet worden ist, durch Wasser die Chloride möglichst ausgelaugt werden, welches, nebenbei gesagt, nie ein absolut reines, wohl aber zum pharmac. Gebrauch taugliches Salz liefert und sehr viel destillirtes Wasser kostet, welches grosse Mengen des Salpeters auflöst, welche Uebelstände selbst durch öfteres Aufgiessen des schon einmal Durchgelaufenen, weil es doch nicht viel mehr Chlorsalz aufnimmt, nicht umgangen werden können.

Handelt es sich nur um Entfernung der grössten Mengen der Chlorsalze, besonders bei Darstellung grosser Quantitäten, dann ist unleugbar Krystallisation und Aus-

laugen der Chlorsalze aus dem Salzbrei am vortheilhaftesten und einfachsten.

Zum Beweise des Gesagten diene folgender Versuch:

Es wurden in einem Falle $8\frac{1}{2}$ Pfd. Civilgew. in eine grosse Flasche, von welcher der Boden abgesprengt war, eingeschüttet, mit schlecht filtrirendem Papier solcher Grösse bedeckt, dass die Ränder desselben hoch in die Höhe stehend, ein seitwärts Ueberfliessen unmöglich machten und nun 24 Unzen destillirtes Wasser nach und nach aufgegeben und, nachdem es durchgeflossen, dasselbe noch wiederholt zwei bis dreimal aufgegossen. Noch drei gleiche Mengen Wassers mussten auf dieselbe Weise verwendet werden, bevor mit noch etwa 18 Unzen das letzte Auswaschwasser verdrängt werden konnte.

Nach dem Austrocknen waren nur noch $6\frac{1}{2}$ Pfd. Civilgewicht eines von Chlor beinahe freien Salpeters geblieben.

Die Auswaschwässer lieferten durch Verdampfen und Krystallisiren noch $4\frac{1}{2}$ Pfd. Civilgew. und 1 Unze unreineren Salpeter, 7 Unzen waren dabei verloren worden.

Von dem nach der Grote'schen Methode gereinigten Salpeter wurden nun 6 Unzen mit Schwefelsäure bei Benutzung eines Kolbens zur Kühlung destillirt und davon $5\frac{1}{2}$ Unzen *Acid. nitricum* von 1,366 spec. Gew. einer absolut chlorfreien Säure gewonnen. Die Destillation geht rasch und gleichmässig von Statten und ebenso ist die Abkühlung leicht zu bewirken.

Zur Prüfung auf Chlor habe ich noch Folgendes zu bemerken: Prüft man sie, wie Mohr angiebt, durch Eintropfeln der zu prüfenden Säure in Wasser, dem salpetersaure Silberlösung zugemischt worden ist, so erscheint eine mit noch ziemlichen Mengen Chlors verunreinigte Säure ganz rein; es ist zu wenig Chlor in den Paar Tropfen derselben enthalten, um das dadurch erzeugte unbedeutende Opalisiren bemerken zu können. Nimmt man dagegen wenigstens $\frac{1}{2}$ — 1 Drachme von ihr, verdünnt mit etwa einem gleichen Gewichte Wassers und lässt nun einen Tropfen salpetersaure Silberlösung hineinfallen, so wird

die kleinste Trübung leicht bemerkt, weil der ohenaufschwimmende Tropfen des Reagens hier oben örtlich eine Trübung hervorruft, die nun leicht erkannt werden kann wegen des Unterschiedes in Farbe und Durchsichtigkeit des mit salpetersaurer Silberlösung vermischten und des von dieser freien Theiles der Probenflüssigkeit; auch senkt sich das Chlorsilber bald in dem oberen Theile, so weit nämlich der Tropfen Silbersolution mit der Säure sich vermischt hat und bildet eine deutliche weisse Zone, die sich allmählig immer tiefer bis auf den Boden senkt; hierbei muss man, wie schon oben gesagt, das Reagirgläschen gegen einen dunkeln Gegenstand und nicht etwa gegen das durchfallende Licht halten.

Kurz nun nochmals das Ganze zusammengefasst, ist die Reinigung der Salpetersäure zum pharmaceutischen Gebrauche mit *Manganum oxydat. nativ. pulver.* die einzige vortheilhafte.

Eine gewöhnliche käufliche Säure von 1,345 spec. Gew., am besten mit 1 Drachme Mangan für das Pfund destillirt, giebt $\frac{2}{3}$ reiner Säure bei einem selten $\frac{1}{18}$ übersteigendem Verluste, kocht gleichmässig, weil das Mangapulver die Wärme durch die ganze Flüssigkeit leicht fortleitet und geht deshalb leicht in kurzer Zeit über, was eine Ersparniss an Brennmaterial und Zeit bringt, lässt sich ohne Schwierigkeit abkühlen und giebt eine kaum merklich weniger reine Säure, als wenn sie mit Silberlösung gereinigt worden ist.

Will man aber eine vollkommen chlorfreie Säure haben, so muss man sie aus dem nach Grote dargestellten vollkommen reinen Salpeter bereiten.