rhodanat titrimetrisch mit Kaliumferrocyanid zu bestimmen. Wird nämlich eine verdünnte, hellrote Lösung von Eisenrhodanat mit einer Lösung von Ferrocyankalium versetzt, so verschwindet die rotbraune Färbung und es tritt eine grüne, bald blau werdende Färbung ziemlich scharf in dem Momente auf, wenn die angewendete Menge des Ferrocyankaliums der von der Theorie zum Zersetzen des Eisenrhodanats verlangten entspricht. So lange nur eine Spur des letzteren vorhanden ist, lässt sich die Färbung von Berlinerblau nicht erkennen, und die Lösung erscheint noch braun.

Die Titrierflüssigkeit enthält 0,97 g Kaliumferrocyanid in 1 l; 5 cc dieser Lösung entsprechen 0,001 g Eisen. Die Lösung der zu untersuchenden Substanz, in welcher das Eisen als Eisenchlorid vorhanden ist, wird auf 100 cc verdünnt. 10 cc dieser Lösung werden in einem Messzylinder mit überschüssigem Ammoniumrhodanat behandelt und auf 50 cc gebracht. Von dieser verdünnten Lösung werden 10 cc in einem Becherglas mit Wasser weiter verdünnt, bis man eine hellrote Färbung erhält, und dann mit der Ferrocyankaliumlösung titriert. Je ein Kubikzentimeter der Titrierflüssigkeit entspricht 0,001 g Eisen in 10 cc der ersten Lösung und 0,01 g Eisen in der ursprünglich angewandten Substanz. Bei sehr verdünnten Eisenlösungen bringt man das Ammoniumrhodanat direkt in die Flüssigkeit, verdünnt auf 100 cc, nimmt davon 20 cc und titriert wie oben angegeben. Je ein Kubikzentimeter der Titrierflüssigkeit entspricht dann 0,001 g Eisen. Nach den mitgeteilten Analysenergebnissen liefert die kombinierte Methode gute Resultate und übertrifft an Einfachheit und Genauigkeit die kolorimetrischen Methoden.

Über die Bestimmung der Salpetersäure bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak, speziell in Zinnbeizen, hat G. v. Knorre¹⁾ Mitteilungen gemacht. Die verschiedenen Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure vorliegen, können bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak nicht direkt in Anwendung kommen. Bei der bekannten und durchaus zuverlässigen Methode von K. Ulsch²⁾ wird das Hydroxylamin ebenso wie die Salpetersäure quantitativ zu Ammoniak reduziert. Diese Methode wird sich daher sehr gut benutzen lassen, um in den betreffenden Zinnbeizen den Gesamtgehalt an Stickstoff, vorhanden als Salpetersäure, Hydroxylamin und Ammoniak zu bestimmen.

¹⁾ Chemische Industrie 1899, No. 12.

²⁾ Diese Zeitschrift 30, 175₄(1891).

Auch nach dem neueren Verfahren von W. Ackermann¹⁾, nach welchem die Salpetersäure durch Einwirkung von Eisenoxydulhydrat in heisser alkalischer Lösung in Ammoniak übergeführt wird, lässt sich das Hydroxylamin quantitativ zu Ammoniak reduzieren. Bei Ausführung dieses Verfahrens bringt man in einen Kolben von nicht mehr als $\frac{1}{2}$ l Inhalt in beliebiger Reihenfolge 1 g Salpeter, 30 cc Natronlauge von 1,33 spezifischem Gewicht und 40 g Eisenvitriol in Wasser gelöst. Zu der dicken Mischung, deren Volumen im ganzen 160 cc beträgt, gibt man, um das Stossen zu verhindern, einen kleinen Fingerhut voll Ferr. pulv. oder reduct. Man verbindet den mit einem Reitmair'schen Kugelaufsatz versehenen Kolben mit einem aufrechten Kühler, dessen Kühlröhre in die vorgelegte Säure eintaucht, und erhitzt vorsichtig zum Sieden. Einige Minuten vor Beendigung der etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erfordernden Destillation, entfernt man die Röhre des Kühlers aus der Säure so, dass sie innen nachgespült wird, spült sie von aussen ab und prüft, ob die dann noch übergelassenen 30—50 Tropfen neutral sind, worauf man die Säure zurücktitriert. In gleicher Weise werden mehrere blinde Versuche ausgeführt, und der sich ergebende Mittelwert von der Bestimmung in Abzug gebracht. Vorhandene Alkalichloride, Sulfate und Azetate stören den Verlauf der Reaktion, Tartrate verhindern dieselbe und Alkaliphosphate wirken erheblich verzögernd. Ist in dem zu untersuchenden Nitrat Phosphorsäure vorhanden, so führt man dieselbe in Kalziumphosphat über, indem man mit einer hinreichenden Menge Chlorkalziumlösung versetzt. Man lässt alsdann unter Umschwenken der Mischung die Lauge eintröpfeln, von welcher man so viel mehr nimmt, als der angewandten Chlorkalziumlösung entspricht, versetzt mit Vitriollösung und verfährt weiter wie oben.

Versetzt man Lösungen von Hydroxylaminsalzen mit überschüssigem Kupfersulfat und erhitzt darauf mit Kali- oder Natronlauge zum Sieden, so entweicht keine Spur von Ammoniak. Bei Gegenwart von Nitraten neben Hydroxylamin- und Ammoniumsalzen lässt sich dem entsprechend der Ammoniakgehalt der Mischung nach Zusatz von Kupfersulfat durch Kochen mit überschüssiger Lauge und Auffangen des überdestillierenden Ammoniaks in titrierter Säure genau ermitteln.

v. Knorre hat gezeigt, dass durch längeres Eindampfen von Hydroxylaminsalzlösungen mit viel überschüssiger Kali- oder Natronlauge

1) Chemiker-Zeitung **22**, 690.

auf dem Wasserbade alles Hydroxylamin aus der Lösung entfernt wird; dabei findet keine Bildung von Salpetersäure oder salpetriger Säure aus dem Hydroxylamin statt. Es lässt sich daher auf diesem Wege in den Zinnchloridbeizen der Gehalt an Salpetersäure bestimmen. Der Verfasser versetzte 20 cc der Beizen mit so viel Lauge (1:3), dass sich das zuerst sich ausscheidende Zinnoxydhydrat wieder löste; die Lösung wurde darauf auf dem Wasserbad längere Zeit eingedampft, um das Hydroxylamin und das Ammoniak zu entfernen; schliesslich wurde im Rückstande der Gehalt an Salpetersäure nach Ulsch bestimmt.

Wie J. Donath¹⁾ und W. Meyeringh²⁾ nachgewiesen haben, wird durch überschüssige Fehling'sche Lösung bei Siedhitze der ganze Stickstoffgehalt des Hydroxylamins in Stickoxydul verwandelt. Es lag daher nahe, die Bestimmung der Salpetersäure unter Zuhilfenahme dieser Reaktion zu versuchen. 25 cc der Beizen wurden mit Lauge (1:3) versetzt, bis sich das Zinnoxydhydrat wieder gelöst hatte, worauf die alkalische Flüssigkeit in kleinen Portionen unter Umrühren in überschüssige Fehling'sche Lösung eingetragen und einige Zeit im Sieden erhalten wurde. Die Bestimmung der Salpetersäure in der rückständigen Lösung ergab um ein geringes niedrigere Resultate als bei dem zuvor beschriebenen Verfahren. v. Knorre weist darauf hin, dass bei der Einwirkung alkalischer Kupfertartratlösungen auf Hydroxylamin unter anderen Versuchsbedingungen durchaus nicht aller Stickstoff des letzteren als Stickoxydul entweicht, es lassen sich vielmehr im Filtrate vom Kupferoxydul stets reichliche Mengen von Stickstoffsauerstoffverbindungen nachweisen.

Nach den Angaben von Meyeringh ist es möglich, alles Hydroxylamin durch Behandlung mit überschüssigem Ferrisalz bei 80—90° C. zu zersetzen, wobei der Gesamtstickstoff als Stickoxydul entweicht. Die Versuche v. Knorre's zeigen, dass sich in Mischungen von Nitraten und Hydroxylaminsalzen die Salpetersäurebestimmung in der Weise durchführen lässt, dass man die Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssigem, reinem Eisenchlorid etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf 80—90° C. erhitzt und die Bestimmung nach Ulsch alsdann vornimmt. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen ist nicht zu befürchten, dass die Salpetersäure durch das gebildete Eisenchlorür zersetzt wird. Nach dem gleichen Prinzip lässt sich in einer Mischung von Hydroxylamin- und Ammonium-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 766.

2) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 345 (1879).

salzen die Ammoniakbestimmung durchführen. Enthält eine Lösung Nitrate, Hydroxylamin- und Ammoniumsalze, so erhält man nach der Zerstörung des Hydroxylamins durch Behandlung mit Ferrisalz bei Anwendung des Verfahrens von Ulsch die Summe von Salpetersäure und Ammoniak. Ebenso lässt sich in Mischungen, welche Nitrate, Hydroxylamin- und Ammoniumsalze enthalten, zuerst das Hydroxylamin durch Behandlung mit Ferrisulfat entfernen, darauf das Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge bestimmen und im Destillationsrückstand endlich die Salpetersäure ermitteln. Da jedoch das Eisenoxydulhydrat in alkalischer Lösung die Salpetersäure reduziert, so ist es vor dem Abdestillieren des Ammoniaks selbstverständlich erforderlich, das durch Einwirkung des Hydroxylamins auf das Ferrisalz gebildete Ferrosalz zu oxydieren. Man versetzt zu diesem Zwecke die erkaltete Lösung am besten mit einem Überschuss von Kaliumbichromatlösung und nimmt hierauf die Destillation mit Kalilauge unter Durchleiten von Wasserdampf vor, um das durch das suspendierte Eisenoxydhydrat bedingte Stossen der Flüssigkeit zu verhüten.

Auf Grund der nach vorstehenden Methoden ermittelten Ergebnisse lässt sich der Gehalt der Zinnbeizen an Hydroxylamin aus der Differenz berechnen. Auf eine direkte Bestimmung des Hydroxylamins musste v. Knorre verzichten. Die drei verschiedenen maßanalytischen Methoden, welche Meyeringh¹⁾ beschrieben hat, konnten im vorliegenden Falle nicht zur Anwendung kommen, weil die Zinnbeizen einen geringen Gehalt an Eisenchlorür aufwiesen. Das gleiche gilt von dem Verfahren von Thum²⁾, das auf der Oxydation des Hydroxylamins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und Rücktitrieren des letzteren mit alkalischer Arsenitlösung beruht. Über das von K. Hofmann und W. Küspert³⁾ vorgeschlagene Verfahren, nach welchem das Hydroxylamin durch Ammoniummetavanadinat in schwefelsaurer Lösung oxydiert, der sich entwickelnde Stickstoff aufgefangen und das gebildete Vanadylsulfat titrimetrisch bestimmt wird, besitzt der Verfasser keine praktische Erfahrung.

Zur Titerstellung in der Jodometrie. H. Ditz und B. M. Margosches⁴⁾ geben eine Zusammenstellung der Substanzen, welche

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **18**, 345 (1879).

²⁾ Monatshefte f. Chemie **14**, 294; vergl. auch diese Zeitschr. **42**, 663 (1903).

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 64; vergl. auch diese Zeitschrift **42**, 663 (1903).

⁴⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 317.