Kaustisches Kali und Salzsäure wirken auf andere Weise auf diese Hydrate; sie lösen dieselben nur, ohne Verbindungen zu geben.

Nach Berzelius genügt ein Th. Kali, um 16 Th. Zinnsäure zu lösen, was nicht einmal dem Aequivalentverhältniss 1:10 entspricht, und Fehling fand, dass eine Lösung von Zinnsäure in verdünnter Salzsäure sich in Metazinnsäure umwandelt, als wenn sie in freiem Zustande wäre. Die Hydrate zeigen demnach sehr wenig Affinität weder für Basen noch für Säuren und es sind die Verbindungen, welche man erhält, nur wenig stabil.

So werden alle Kalisalze der Zinnsäuren durch die Kohlensäure der Luft und durch eine Lösung von neutralem schwefelsauren Natron, die unlöslichen auch durch Wasser zersetzt. Die salzsauren Verbindungen verlieren einen Theil ihrer Säure beim Liegen an der Luft, und werden vollständig durch Wasser zersetzt.

Leichter verbinden sich die Hydrate der Zinnsäuren mit Zinnoxidul und bilden damit salzartige beständigere Oxyde von verschiedenen Farben, z. B. gelbe, grüne, blaue u. s. w.

XXX.

Ein Beitrag zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper.

Von

Ernst Calberla.

Ueber die Anwendbarkeit des metallischen Kupfers unter gewissen Bedingungen, zur Reduction des bei Elementaranalysen stickstoffhaltiger Körper auftretenden Stickoxyds, besitzen wir durch die Arbeit von W. Thorp, Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2, Vol. 4, p. 359, Sept. 1866 oder Chem. Centralblatt 1867, p. 205 genügende Beweise. Die Anwendung von Kupfer hat aber bei Verbrennungen im Sauerstoffstromen den Nachtheil, dass es nach jeder Analyse oxydirt ist und von Neuem reducirt werden muss. Desshalb schlug Herr

Regierungsrath Prof. Stein an Stelle von Kupfer die Anwendung von Silber vor, was überdiess den Vortheil darbot, Chlor, bezüglich flüchtige Chlorverbindungen zurückzuhalten und zu diesem Zwecke schon seit einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium benutzt wird, und ich wurde von Demselben mit der speciellen Untersuchung beauftragt. Hierzu mussten zwei Reihen von Versuchen angestellt werden.

I. Ob glühendes Silber im Stande ist, Stickoxyd völlig in Stickoxydul, bezüglich Stickstoff und Sauerstoff zu zerlegen und bei welcher Temperatur diess am vollständigsten geschieht und

II. Ob glühendes Silber keinerlei Einwirkung auf darüber hinwegstreichende Kohlensäure ausübt.

I. In einen Gasapparat für Elementaranalysen brachte ich eine 80 Cm. lange, beiderseits offene Verbrennungsröhre und in den vorderen Theil derselben ca. 20 Cm. festgestopfte Silberspähe vom feinsten Tressensilber; dahinter war die Röhre ausgezogen und ganz wie bei Elementaranalysen durch ein Stück Kautschuckschlauch mit einem Will'schen Kugelapparat, der mit Wasser und Lakmustinctur gefüllt war, verbunden. Vor dem Silber befand sich ein Asbestpfropf und 10 Cm. davon entfernt stand ein Schiffchen mit salpetersaurem Bleioxyd, 30 Cm. davon befand sich ein Korkpfropf mit Glasröhre, an der der Schlauch eines Luftgasometers befestigt war. Es ist diess die specielle Anordnung, die ich bei allen Versuchen ganz gleichmässig angewendet habe, das salpetersaure Bleioxyd überdeckte ich mit etwas ausgeglühtem Sand, um eine zu heftige Entwicklung von Untersalpetersäure zu verhindern.

1) Ich brachte etwa 0,050 Grm. PbO, NO_3 auf das Schiffchen, erhitze das Silber bis zur *dunklen Rothgluth* und liess einen langsamen Luftstrom durch die Röhre streichen [durch den Kugelapparat gingen per Sekunde 1—2 Blasen]. Ich erhitze nun nach und nach das Schiffchen, bis nach $1\frac{1}{2}$ Stunden das ganze Bleisalz zersetzt war. Die Lakmustinctur war schwach geröthet, es war also etwas Säure, d. h. Stickoxyd, welches durch den Sauerstoff der durchgehenden Luft in Untersalpetersäure verwandelt worden war, die ihrerseits

durch Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt wird, übergegangen.

2) Die Verhältnisse waren ganz dieselben wie bei Versuch 1), auch wendete ich dieselbe Menge Substanz an, nur erhitzte ich diessmal das Silber zur *hellen Rothgluth*, nach $1\frac{1}{2}$ Stunde war das ganze Bleisalz zerlegt, aber die Lakmuspinctur nicht geröthet; es war also alles Stickoxyd zerlegt. Ein 3. Versuch auf dieselbe Art angestellt, fiel ganz wie der 2. aus.

4) Ich brachte in den Kugelapparat 20 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge, auf das Schiffchen 0,050 Grm. salpetersaures Bleioxyd mit Sand überdeckt, und liess die Verbrennung ganz wie bei Versuch 2 und 3 vor sich gehen. Nach Beendigung des Versuchs titrirte ich die $\frac{1}{5}$ Normallauge mit $\frac{1}{5}$ Normalsäure zurück und brauchte 18,88 C.C. $\frac{1}{5}$ SO_3 , 1 C.C. Säure = 1,06 C.C. Lauge, also 18,88 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure = 20,01 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge; es ist also kein Stickoxyd übergegangen. Dasselbe ergab ein

5) Versuch. 14,90 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge war vorgelegt, 14 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure wurde zum Zurücktitriren gebraucht; diess giebt 14 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure = 14,84 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge; auch hier hat eine vollständige Zersetzung des Stickoxyds stattgefunden.

Um diese Versuche nun mit einer Elementaranalyse zu verbinden, wurde eine Verbrennung von Pikrinsäure im Sauerstoffstrome vorgenommen.

6) Versuch. In die Verbrennungsröhre brachte ich zuerst die 20 Cm. lange Silberschicht, dann eine 30 Cm. lange Schicht von Kupferoxyd mit den nöthigen Asbestpfropfen und dicht davor das Schiffchen mit 0,248 Grm. trockner Pikrinsäure. Der Kugelapparat war mit 30,3 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge gefüllt. Die Verbrennung wurde im schwachen Sauerstoffstrom vorgenommen, nach Vollendung derselben titrirte ich die Lauge mit $\frac{1}{5}$ Normalsäure zurück und brauchte 28,6 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure.

Das Verhältniss der Lauge zur Säure war ganz wie bei Versuch 4 und 5, es ist also 28,6 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure = 30,3 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge. Es ergibt sich auch aus diesem

Versuche, dass kein Stickoxyd oder Untersalpetersäure unzer setzt übergegangen ist.

II. Es war nun noch festzustellen, ob hellrothglühendes Silber nicht auf Kohlensäure reducirend einwirke. Ich stellte hierzu folgende Versuche an. In eine beiderseits offene Verbrennungsröhre brachte ich wieder die 20 Cm. lange Schicht festgestopfter Silberspähne und liess über das hellrothglühende Silber einen Strom von Kohlensäure streichen; das andere Ende der Röhre verband ich mit einer ungefähr 1 Meter langen etwas geneigten Absorptionsröhre, die unter eine graduirte Röhre mündete, beide waren ganz mit starker Kalilauge angefüllt. Der Strom der Kohlensäure wurde so regulirt, dass per Secunde 5—6 Gasblasen in die Absorptionsröhre eintraten.

1) Nach $8\frac{1}{2}$ stündigem Durchleiten war 8,5 C.C. Gas unabsorbirt geblieben und

2) bei 9stündiger Operation blieb 8,8 C.C. Gas in der graduirten Röhre. Eine Untersuchung erwies es in beiden Fällen als Luft, ohne die geringste Spur von Kohlenoxyd.

Diese Luft war jedenfalls als Beimischung der Kohlensäure vorhanden, indem, wie verschiedene, direct zu diesem Zwecke angestellte Versuche gezeigt haben, es nicht möglich ist, aus Marmor und Salzsäure im Kleinen ganz luftfreie Kohlensäure zu erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Anwendung des Silbers an Stelle von Kupfer zu oben erwähntem Zwecke, nichts im Wege steht, da es in hellrothglühendem Zustande das Stickoxyd vollständig zerlegt und auf Kohlensäure nicht die geringste Einwirkung äussert.