tianerde. Es konnten nur qualitativ Spuren von kohlen-
saurem Strontian nachgewiesen werden. Ausser 1,3 Proc.
Gyps und 41,7 Proc. kohlensaurem Kalk, bestand der
Rest aus Thon, Thonerde und Eisenoxyd. Die Analyse
vom Cölestin gab:

Schwefelsauren Strontian...	91,464 Proc.
Schwefelsauren Kalk.....	8,313 „
Eisenoxydul	0,003 „
	<hr/> 99,780 Proc.

Specificisches Gewicht: 4,020.

Der schwefelsaure Kalk ist in wasserfreiem Zustande
vorhanden.

Ueber die volumetrische Bestimmung der salpetri- gen Säure überhaupt und des salpetrigsauren Aethyloxyds insbesondere;

von
Feldhaus,
Apotheker in Horstmar.

Von den Gewichtsbestimmungen der salpetrigen Säure
sind es die mit Bleisuperoxyd und mit Harnstoff, welche
leicht auszuführen sind. Die erste Methode ist von Peli-
got und beruht auf der Veränderung der salpetrigen Säure
durch den Sauerstoff des Bleisuperoxyds zu Salpetersäure,
so dass aus 2 Atom des Superoxyds 2 Atom Bleioxyd
und 1 Atom Salpetersäure entsteht. Setzt man eine ge-
wogene Menge Bleisuperoxyd und gleichzeitig Salpeter-
säure zu, wenn dieselbe nicht schon frei vorhanden ist,
so kann man aus dem Verlust an Bleisuperoxyd die
Menge der salpetrigen Säure bestimmen.

Die gegenseitige Zersetzung der salpetrigen Säure
und des Harnstoffs in Kohlensäure, Stickstoff und Ammo-
niak lässt sich ebenso gut zur Bestimmung der salpetri-
gen Säure als zu der des Harnstoffs benutzen.

Mit Leichtigkeit und Schärfe lässt sich die salpetrige
Säure im freien Zustande, wie in ihren Salzen volume-

trisch mit übermangansaurem Kali bestimmen. Die Uebermangansäure oxydirt sowohl in alkalischen, wie in sauren Lösungen die salpetrige Säure zu Salpetersäure. In alkalischen Flüssigkeiten entsteht neben Manganoxydul leicht Manganoxydhydrat und Superoxydhydrat, in sauern entsteht, so lange salpetrige Säure zugegen ist, nur Manganoxydul. In alkalischen Lösungen kann man das Ende der Oxydation wegen Bildung des Manganoxydhydrats nicht an der Entfärbung des übermangansauren Kalis erkennen. Man muss einen Ueberschuss davon zusetzen und mit Eisenoxydul zurücktitriren. Dies Verfahren ist umständlich, und ausgeschiedenes Mangansuperoxyd lässt sich schwer wieder in Lösung bringen. Werden sehr kleine Mengen salpetriger Säure durch die Uebermangansäure in sauren Lösungen augenblicklich oxydirt und lassen sich die salpetrigsauren Salze in Lösung ohne Verlust der salpetrigen Säure mit Schwefelsäure oder Salpetersäure ansäuern, so muss die Bestimmung in sauren Flüssigkeiten wegen ihrer Einfachheit den Vorzug haben. Die erste Thatsache steht schon dadurch fest, dass noch so geringe Spuren der salpetrigen Säure durch die Entfärbung des Chamäleons angezeigt werden. Verdünnte Lösungen der salpetrigsauren Salze kann man mit stark verdünnten Säuren versetzen, ohne dass man den Geruch des Stickoxydgases wahrnehmen kann. Um jeden Zweifel hierüber zu beseitigen und die Methode nach ihrem Werth zu prüfen, habe ich Versuche mit dem salpetrigsauren Silberoxyd, welches am leichtesten rein darzustellen ist, angestellt und die Resultate rechtfertigen die Annahme der beiden erwähnten Thatsachen vollständig.

Ich wandte zu den Versuchen eine Lösung des krystallisirten übermangansauren Kalis an, die durch Prüfung mit Eisen so gestellt war, dass 5 C.C. derselben 1 Milligrammäquivalent activen Sauerstoff enthielten. Eine solche Lösung erhält man durch Auflösen von etwa 10 Grm. krystallisirtem übermangansaurem Kali in einem Liter Wasser und Verdünnen. Im Dunkeln hält sich diese Lösung,

wenn man etwas Kalihydrat zusetzt, Monatelang unverändert. Ich benutzte eine Bürette von Dr. Mohr, woran ich eine kleine Aenderung vorgenommen habe, die sehr bequem ist, und die ich deshalb mittheilen will. An Stelle des Blaserohrs habe ich eine Gummikugel von $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser und ziemlich starker Wandung, wie die Kinder sie zum Spielen benutzen, angebracht. Diese Kugel hat zwei fast gegen einander überstehende Oeffnungen. Vermittelst der einen wird sie in ein kurzes, etwas verengtes Glasrohr und dieses in den Kork der Bürette befestigt. Verschliesst man die zweite Oeffnung mit dem Zeigefinger und drückt die Kugel mit dem Daumen und Mittelfinger, so fliesst die Flüssigkeit aus der Bürette heraus. Hebt man den Zeigefinger auf, so hört das Ausfliessen auf, und man muss dies immer eher thun, als man mit dem Druck nachlässt, weil sonst Luft durch das Ausflussrohr eintritt und Blasen verursacht. Man kann bei geringer Uebung einen einzelnen Tropfen wie einen anhaltenden Strahl ausfliessen lassen.

Da 1 Aequivalent salpetrige Säure 2 Aeq. Sauerstoff absorbirt, so sind 10 C.C. der erwähnten Chamäleonlösung gleich einem Milligrammäquivalent der salpetrigen Säure oder eines salpetrigsauren Salzes. Das Milligrammäquivalent des salpetrigsauren Silberoxyds ist 0,154. Es wurde das Zehnfache desselben 1,54 Grm. abgewogen, mit lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung auf 500 C.C. gebracht. Bei 16 bis 17° C. bleibt diese Lösung klar und man kann sie mit sehr dünner Schwefelsäure und Salpetersäure versetzen, ohne dass eine Veränderung wahrzunehmen ist. 50 C.C. dieser Auflösung enthielten ein Milligrammäquivalent salpetrigsaures Silberoxyd, waren also 10 C.C. der Chamäleonlösung gleichwerthig. In acht verschiedenen Versuchen entfärbten 50 C.C. mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuert, 10 bis 10,2 C.C. Chamäleonlösung, womit die Brauchbarkeit der Methode dargethan war. Einen geringen Einfluss auf das Resultat hat die Temperatur, wobei man den Versuch vornimmt.

Bei sehr niedriger Temperatur, etwa bei 80 C. ist die Oxydation am Ende langsam, so dass man um ein Paar Zehntel-Cubikcentimeter, welche noch zu verbrauchen sind, in Zweifel sein kann. Am günstigsten ist eine Temperatur von 16 bis 180 C.; darüber hinaus braucht man leicht etwas Chamäleon zu viel. Gewichtsanalysen mit Bleisuperoxyd zeigten bei dem salpetrigsauren Silberoxyd keine so grosse Uebereinstimmung, als die volumetrische Analyse.

Diese Methode musste sich auf die Bestimmung der Untersalpetersäure in der rothen rauchenden Salpetersäure anwenden lassen, da die Untersalpetersäure nur 1 Aeq. Sauerstoff zu ihrer Oxydation bedarf, so sind 5 C.C. der oben erwähnten Chamäleonlösung gleich einem Milligrammäquivalente Untersalpetersäure. Da die Untersalpetersäure sich wie die salpetrige Säure beim Vermischen mit Wasser leicht in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt, so muss man Acht haben, dass kein Stickoxyd entweicht. Kennt man das specifische Gewicht der rothen rauchenden Säure, so kann man bequemer mit der Pipette eine Anzahl Cubikcentimeter abmessen, als eine Wägung machen, die wegen des Rauchens der rothen Säure sehr unangenehm ist. 4 C.C. einer Säure von 1,525, in 50 C.C. Wasser gebracht, verbrauchten genau 30 C.C. Chamäleonlösung, 4 C.C. dieser Säure waren 6,100 Grm. und enthielten 0,276 Grm. Untersalpetersäure, nahezu 4½ Gewichtsprocent. Berechnet man das Chamäleon auf salpetrige Säure, so entspricht die verbrauchte Menge 0,114 Grm. 1 Unze dieses *Acid. nitric. fumans* enthielt nicht ganz 22 Gran Untersalpetersäure, oder beinahe 9 Gran salpetrige Säure. Eine Gewichtsbestimmung mit Bleisuperoxyd stimmte hiermit ziemlich genau, gab aber eine etwas kleinere Zahl.

So leicht eine genaue Bestimmung der salpetrigen Säure in reinen Verbindungen ist, so schwierig ist sie, wenn noch andere Substanzen zugegen sind, die reducierend wirken. Besondere Schwierigkeit bietet in die-

ser Beziehung die Analyse des salpetrigsauren Aethyloxyds dar.

Der directen Bestimmung des Salpeteräthers steht besonders die grosse Flüchtigkeit desselben entgegen. Man könnte sonst z. B. seine Zersetzung mit Harnstoff in wässriger Lösung zu einer Gewichtsanalyse benutzen. Man muss aus diesem Grunde die salpetrige Säure in eine nicht flüchtige Verbindung bringen und dann erst ihrer Menge nach bestimmen. Da der Salpeteräther durch Wasser zersetzt wird, so kann man wässrige Lösungen nicht anwenden; es bietet sich aber die spirituöse Kalilösung als ausgezeichnetes Mittel dar, das salpetrigsaure Aethyloxyd in Alkohol und salpetrigsaures Kali zu zerlegen. Da man hierbei einen, wenn auch nur kleinen Ueberschuss an Kali anwenden muss, so lässt es sich nicht vermeiden, dass Bräunung eintritt und Substanzen gebildet werden, welche das übermangansaure Kali ebenfalls entfärben. Bei Anstellung von Versuchen zur Prüfung dieser Verhältnisse hatte ich zunächst zu ermitteln, ob die Zerlegung des salpetrigsauren Aethyloxyds mit Kali vollständig bewirkt wird. Hiervon verschaffte ich mir Ueberzeugung dadurch, dass ich eine Destillation des mit Kali behandelten Salpeteräthers vornahm, und das erste Destillat mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit Eisenslösung versetzte. Ausserordentlich geringe Mengen Salpeteräther erkennt man hierbei an der braunen Färbung. Eine Lösung von Kalihydrat in 3 Theilen Alkohol zerlegt in kleinem Ueberschuss den Salpeteräther vollständig, in 5 Minuten, wenn man auf 100°C. erwärmt. Diese Zersetzung lässt sich in einem starken Glase mit vollständig dicht eingeriebenem Stöpsel, den man mit sehr wenig Talg bestreicht, fest eindrückt und mit Leinwand überbindet, sehr leicht ausführen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist bei Anwendung von concentrirter, wie von verdünnter spirituöser Kalilösung nach mehreren Tagen noch eine Spur Salpeteräther unzersetzt.

Man bekommt in der angeführten Weise alle salpe-

trige Säure an Kali gebunden, hat aber ausser dem überschüssigen Kali nun auch die durch Einwirkung desselben auf den Alkohol entstandenen Substanzen und ausserdem den Alkohol in Lösung. Sehr verdünnter Alkohol entfärbt das übermangansaure Kali nicht, jedenfalls in der Zeit nicht, welche ein Versuch erfordert. Man braucht ihn deshalb nicht abzdunsten, wodurch die Einwirkung des freien Kalis nur vergrössert würde. Anders verhält es sich mit den durch das Kali bei der Zersetzung des Salpeteräthers entstandenen braunen Substanzen. Erhitzt man spirituöse Kalilösung für sich, verdünnt mit Wasser und übersäuert mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, so wird das übermangansaure Kali entfärbt, je nach der Dauer der Einwirkung, mehr oder minder. Spirituöse Kalilösung, die bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit gestanden hat, zeigt dasselbe Verhalten. Aus diesem Grunde kann die Maassanalyse mit Chamäleon für das salpetrigsaure Aethyloxyd keine ganz genauen Resultate geben.

Es wurden 3,00 Grm., das vierzigfache Milligramm-äquivalent salpetrigsaures Aethyloxyd, Siedepunct $16,4^{\circ}\text{C}.$, mit Kalilösung zerlegt und auf 200 C.C. verdünnt. 10 C.C. dieser Lösung mussten 20 C.C. Chamäleon entfärben. Es wurden in verschiedenen Versuchen 20,6 bis 21,6 C.C. verbraucht. Ob mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure übersättigt wurde, das hatte keinen Einfluss. Gewichtsbestimmungen mit Bleisuperoxyd waren noch viel abweichender von dem Gehalt an salpetriger Säure, sie waren alle viel zu gross und gar nicht zu gebrauchen. Es scheint, dass das Bleisuperoxyd in noch grösserem Maasse von den durch Einwirkung des Kalis auf den Alkohol entstandenen Substanzen reducirt wird, als die Lösung des übermangansauren Kalis. Eine Gewichtsbestimmung mit Harnstoff hat auch in diesem Falle grosse Schwierigkeiten. Wendet man die alkoholhaltige Lösung zur Gewichtsbestimmung an, so muss schon durch das Verdunsten des Alkohols ein zu grosser Gewichtsverlust

entstehen. Dampft man den Alkohol ab, so entsteht kohlen-saures Kali, welches von dem salpetrigsauren Kali schwer genau zu trennen ist. Vielleicht giebt eine volumetrische Bestimmung mit Chromsäure genauere Zahlen. Mit einiger Uebung kann man jedoch auch mit Chamäleon das salpetrigsaure Aethyloxyd mit ziemlicher, wenn auch nicht absoluter Genauigkeit bestimmen. Man darf nur keinen zu grossen Ueberschuss an Kali anwenden. Die richtige Menge findet man durch einen vorläufigen Probeversuch. Dann darf man die Einwirkung des Kalis nicht unnöthiger Weise verlängern, 5 Minuten im Wasserbade genügen vollständig. Bei der Analyse selber hat man Erwärmung der Flüssigkeit über die mittlere Temperatur zu vermeiden, und man muss den Versuch beenden, wenn die Farbe des Chamäleon 1 bis 2 Minuten unverändert blieb. Ich habe dieses Verfahren benutzt, um das salpetrigsaure Aethyloxyd in der *Naphta nitri* und dem *Sp. nitr. dulc.* zu bestimmen. Die an anderer Stelle mitgetheilten Resultate habe ich in folgender Weise erhalten. 20 Grm. *Sp. nitri dulc.* wurden mit Kalilösung unter den angeführten Vorsichtsmaassregeln zersetzt und mit Wasser auf 200 C.C. verdünnt. 50 C.C. dieser Lösung wurden mit gleichviel Wasser, wozu einige Cubikcentimeter verdünnte Schwefelsäure gesetzt waren, vermischt, auf 150 C. gebracht und dann Chamäleonlösung zugesetzt, bis die Farbe 2 bis 3 Minuten unverändert blieb. Aus drei oder vier Versuchen habe ich die Mittelzahlen angegeben. Ich gebe zu, dass dieselben nicht absolut genau sind, vielleicht haben dieselben aber aus dem Grunde schon einigen Werth, dass sie, wie es scheint, die ersten Angaben über die Gewichtsverhältnisse des salpetrigsauren Aethyloxyds im *Sp. nitr. dulc.* sind.

Ich will schliesslich noch erwähnen, wie ich die Menge Essigäther in der *Naphta nitri* zu bestimmen gesucht habe. Das essigsäure Aethyloxyd zerlegt sich bekanntlich mit wässerigen Alkalien in der Wärme sehr leicht. Erwärmt man Essigäther mit überschüssigem

Barytwasser, so zerlegt es sich vollständig in Alkohol und essigsauren Baryt. Fällt man nun den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, so kann man in der Lösung den essigsauren Baryt mit Schwefelsäure bestimmen und durch Rechnung die Menge Essigäther finden. Ich habe nun *Naphta nitri* mit Barytwasser zerlegt, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt und in einem Theile der Lösung die salpetrige Säure mit Chamäleon, in einem andern Theile den gelösten Baryt mit Schwefelsäure bestimmt. Die mit Chamäleon gefundene Menge salpetrige Säure wurde als salpetrigsaurer Baryt und das übrige als essigsaurer berechnet. Das Resultat konnte kein genaues sein, weil etwas Salpetersäure gebildet wird; und kam das Ameisensaure Aethyloxyd, welches in geringer Menge in der *Naphta nitri* enthalten ist, als essigsaurer in Rechnung.

Die Löslichkeit des Baryts in Methylalkohol lässt sich vielleicht zu einer genaueren Bestimmung des salpetrigsauren Aethyloxyds benutzen, sollten sich bessere Resultate damit erzielen lassen, so werde ich gelegentlich Mittheilung darüber machen.

Ueber bittere Hefe;

von

Dr. X. Landerer in Athen.

Vor einiger Zeit wurde mir Zwieback zur Untersuchung gesandt, der nach dem Zerbeißen und Kauen einen höchst bitteren Geschmack besass. Dieser Zwieback wurde in einer sehr zahlreichen Gesellschaft zum Thee gereicht, und da der bittere Geschmack zugleich von hundert Personen wahrgenommen wurde, so glaubten sich diese sämmtlich vergiftet und waren über die Folgen sehr besorgt. Die Bitterkeit war in der That der des Strychnins ähnlich, und es ist nicht unmöglich und auch vielleicht wahrscheinlich, dass dieselbe davon herrührt. Da