72 Gramp: Ueber die quantitative Bestimmung der

Versuche mit einer Lösung freier Salpetersäure statt des K_2NO_3 gaben mit diesen völlig übereinstimmende Resultate, während bei Anwendung von Zinkgranalien oder Zinkspähnen statt des Zinkstaubes die Reaction eine weit geringere Empfindlichkeit besitzt.¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf aufmerksam machen, dass bei Prüfung der Empfindlichkeit der Jodreactionen es nicht gleichgültig erscheint, welche Stärkesorte man anwendet, und wie man die Stärkelösung bereitet.²⁾

Wenn man nur die sofort eintretende Färbung als sicher von Salpetersäure herrührend ansieht, so kann man demnach noch nahezu ein Zweimillionstel Salpetersäure mit voller Sicherheit entdecken, eine für die Zwecke gewöhnlicher Wasseruntersuchungen wohl hinlängliche Genauigkeit. Da ausserdem diese Reaction eine grosse Scala der Nüancen bietet und dadurch die beiläufige Schätzung des Grades der Verunreinigung mit Nitraten ermöglicht, während dies bei den übrigen Methoden, besonders der ausserordentlich empfindlichen Brucinreaction, nicht in dem Maasse der Fall ist, so empfehlen sich Schwefelsäure oder Salzsäure, Jodkaliumstärke und Zinkstaub als die weitaus zweckmässigsten Reagentien zum Zwecke der qualitativen Wasseruntersuchung.

II.

Ueber die quantitative Bestimmung der Salpetersäure, besonders im Wasser;

von

Friedrich Gramp.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure ist stets eine lästige und zeitraubende Operation gewesen, da

¹⁾ Vergl. Carius l. c.

²⁾ Vergl. Nägeli. Ann. Chem. Pharm. 178, 218.

sich keine ihrer Verbindungen zum Wägen der Säure eignet. Es muss daher diese zum Zwecke der Wägung in eine andere Stickstoffverbindung übergeführt oder indirect bestimmt werden. Von den vielen hierzu vorgeschlagenen Methoden hat wohl die der Ueberführung in Ammoniak wegen der Leichtigkeit und Genauigkeit, mit der sich dieses volumetrisch bestimmen lässt, die allgemeinste Anwendung gefunden, wie die vielen Vorschläge zur Ausführung der Reaction beweisen, welche seit ihrer Begründung durch Schulze¹⁾ auftauchten. Schulze empfahl zuerst platinirtes Zink, dann als geeigneter Aluminium oder Natriumamalgam, scheint aber schliesslich besonders zu quantitativen Bestimmungen die Zinkfeile entschieden vorgezogen zu haben. Doch sind Beleganalysen von Schulze niemals veröffentlicht worden, und es blieb deshalb fraglich, ob wirklich Zinkfeile einen Vorzug vor Aluminium und Natriumamalgam verdiene.

Weiterhin empfahl Wolf²⁾, statt des von Schulze angewandten platinirten Zinkes, Zink- und Eisenblech in alkalischer Lösung zu benutzen: nach 3—5 Stunden soll dadurch die Salpetersäure von 0,1 Grm. KNO_3 in Ammoniak übergeführt werden können. Harcourt³⁾ empfiehlt Zink und Eisen in Form von Feile anzuwenden, und zwar auf 0,5 Grm. KNO_3 die ansehnlichen Mengen von 50 Grm. Zink und 25 Grm. Eisen; es soll die Ueberführung der HNO_3 in NH_3 dadurch in 1—2 Stunden vollendet sein. Siewert⁴⁾ giebt eine Vorschrift, nach der zu gleichem Zwecke auf 1 Grm. KNO_3 4 Grm. Eisen- und 8—10 Grm. Zink, 15 Grm. Kalihydrat und 100 Grm. Weingeist erfordert werden, und die Reaction nach 2—3 Stunden beendet sein soll.

Krocker und Dietrich⁵⁾ wenden Zink und verdünnte Schwefelsäure an; die Ueberführung der Salpeter-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1861, S. 657 und Zeitschr. anal. Chem. 1, 87

²⁾ Dies. Journ. 89, 93.

³⁾ Zeitschr. anal. Chem. 2, 14.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 125, 293.

⁵⁾ Zeitschr. anal. Chem. 3, 64.

säure in Ammoniak nach ihrer Methode soll nur eine Stunde währen.

Bunsen¹⁾ benutzt zu gleichem Zwecke eine Spirale von Zink- und Eisenstreifen in alkalischer Lösung; er lässt zunächst 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und destillirt unter wiederholtem Zusatz von Wasser ab.

Demnach wurde von der grösseren Mehrheit der Chemiker, welche sich mit dieser Methode beschäftigten, die Reaction in alkalischen Medien ausgeführt. Mit Recht kann man gegen den Vorschlag von Krocker und Dietrich trotz ihrer gut stimmenden Beleganalysen einwenden, es könne die Verflüchtigung der stets als Zwischenstufe im Verlaufe der Reaction sowohl in saurer, wie nach meinen Versuchen auch in alkalischer Lösung auftretenden salpetrigen Säure aus der mit Schwefelsäure sauer gehaltenen Flüssigkeit eine Quelle von Verlusten werden, die sich je nach der Temperatur, bei der sich die Reaction vollzieht, bedeutender oder geringer gestalten müssen. Wenn dieses Bedenken nicht schon a priori die Anwendung dieser Methode als für exacte Versuche bedenklich erscheinen liesse, so wäre es die doppelte Zeiterforderniss bei ihrer praktischen Ausführung, da sie in zwei getrennte Operationen zerfällt, die der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak und in die nicht viel weniger Zeit erfordernde des Auskochens des Ammoniaks nach Zusatz von Kalihydrat und Auffangen desselben.

Die Methoden, welche die Ueberführung in alkalischen Flüssigkeiten bewirken, vereinigen beide Theile der Operation, sind aber darum nicht minder zeitraubend und häufig nicht zuverlässig. Wahrscheinlich wirken bei Wasseruntersuchungen etc. andere Substanzen, die neben den Nitraten vorhanden sind, störend ein.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kaemmerer unterwarf ich einige der oben erwähnten Methoden einer vergleichenden Prüfung; es versprochen mir die Anwen-

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 10, 415 und Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser, 42.

dung des Natriumamalgams, wegen der eleganten Ausführung und die des Zinkstaubes als eines höchst energisch reducirend wirkenden Körpers besonders lohnende Resultate, und habe ich deshalb mit diesen beiden Substanzen zunächst eine Reihe qualitativer Versuche in derselben Weise ausgeführt, wie sie zu quantitativen Zwecken üblich sind. Es wurden stets zwei Kölbchen mit rundem Boden mit gleichen Mengen einer Kaliumnitratlösung von bekanntem Gehalte mit gleichen Mengen Wassers verdünnt beschickt, und in das eine derselben eine passende Menge Zinkstaub, in das andere Natriumamalgam gegeben, ganz gelinde erwärmt, und von 15 zu 15 Minuten mit kleinen Pipetten Proben aus beiden Kölbchen genommen, und diese auf HNO_3 , HNO_2 und NH_3 geprüft. Durch diese Versuche ward unzweifelhaft erwiesen, dass Natriumamalgam in weit kürzerer Zeit als Zinkstaub das Verschwinden der Salpetersäure und ihrer Reductionsprodukte bewirkt, und die Zeitersparniss bei Anwendung von Natriumamalgam etwa die Hälfte bis zum Zweifachen betrage, dass aber Zinkstaub immer noch weit rascher wirke, als Zinkfeile allein, und Zink- und Eisenfeile zusammen. Bei Anwendung von 0,1 Grm. KNO_3 , 60 Grm. H_2O und 40 Grm. Natriumamalgam war nach Verlauf von 1 Stunde in 10 Fällen keine Salpetersäure mehr nachweisbar, während in einem Falle 75 Minuten hierzu nothwendig waren. Es zeigte sich übrigens bei einer zweiten Versuchsreihe, dass die Gegenwart von Kalihydrat den Prozess wesentlich fördert, und besonders das Auskochen des Ammoniaks erleichtert, so dass, wenn man den oben angegebenen Mengen noch 5 Grm. KOH zufügte, die Reduction stets sicher in einer Stunde beendet war. Weiterhin wurden die Nitrate von Natrium, Ammonium, Calcium und Magnesium, deren Vorkommen in Ackererden und Bodenwässern eine specielle Prüfung erheischte, in gleicher Verdünnung (0,1 Grm. in 60 Grm. H_2O) derselben Behandlung mit gleich günstigen Resultaten unterworfen. Es musste nun noch ermittelt werden, ob bei diesen Versuchen aller Stickstoff der Salpetersäure in Ammoniak übergeführt, oder ob

76 Gramp: Ueber d. quantit. Bestimm. der Salpeters.

gleichzeitig andere gasförmige Reductionsprodukte derselben wie Stickstoff und Stickoxydul entstehen, die P. de Wilde¹⁾ im Gegensatze zu Schulze als die einzigen bezeichnete, welche in verdünnten und concentrirten Lösungen salpetersaurer und salpetrigsaurer Salze bei Anwendung von Natriumamalgam entstehen. Die mitzutheilenden quantitativen Versuche bestätigen diese nicht fasslichen Angaben keineswegs; sie gaben vielmehr die gesammte Stickstoffmenge der Salpetersäure in Form von Ammoniak in den theoretischen Forderungen so nahe kommenden Werthen, dass ich diese Art der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak nicht nur als die rascheste, sondern auch als die genaueste bezeichnen darf.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, hatte die Einrichtung, wie sie in Mohr's Titirbuch, 4. Auflage, S. 105 abgebildet ist. Nur wurden stets statt einer zwei Absorptionsröhren mit je 10—15 Cc. einer titrirten Schwefelsäure von 0,008812 Grm. H_2SO_4 in 1 Cc. zum Auffangen des Ammoniaks vorgelegt, und die frei gebliebene Säure durch eine titrirte Ammoniaklösung von 0,00278 Grm. NH_3 in 1 Cc. zurücktitirt.

I. Versuche mit KNO_3 allein. Zeitdauer 1 Stunde.

Grm. KNO_3	Angewandte Schwefelsäuremenge.	Verbrauchte Ammoniaklösung.	Gefund. NH_3 in Grm.	Gefund. NO_3 in Proc.	Berechnet NO_3 in Proc.
1. 0,1542	30 Cc.	23,9 Cc.	0,02527	61,17	61,39
2. 0,1708	30 „	22,7 „	0,02864	61,19	61,39

II. Versuche mit KNO_3 und 0,1 Grm. CaCl_2 .

Zeitdauer 1 Stunde.

Grm. KNO_3	Angewandte Schwefelsäuremenge.	Verbrauchte Ammoniaklösung.	Gefund. NH_3 in Grm.	Gefund. NO_3 in Proc.	Berechnet NO_3 in Proc.
3. 0,1176	30 Cc.	25,9 Cc.	0,01973	61,34	61,39
4. 0,1260	30 „	25,4 „	0,02112	61,16	61,39

¹⁾ Jahresber. für 1863, S. 673.

III. Versuche mit KNO_3 und 0,1 Grm. MgCl_2 .

Zeitdauer 1 Stunde.

Grm. KNO_3	Angewandte Schwefelsäure- menge.	Verbrauchte Ammoniak- lösung.	Gefund. NH_3 in Grm.	Gefund. NO_3 in Proc.	Berechnet NO_3 in Proc.
5. 0,0960	30 Cc.	27,2 Cc.	0,01612	61,25	61,39

Ich halte diese Belege im Zusammenhange mit den Ergebnissen der qualitativen Versuche für genügend, um die Anwendbarkeit und Genauigkeit der Methode zur Bestimmung der Salpetersäure in allen gewöhnlich vorkommenden Fällen zu erweisen. Es schien nicht geboten, eigene Versuche darüber auszuführen, ob auch aller Stickstoff der salpetrigen Säure auf gleiche Weise in Ammoniak übergeführt werde, da ich diese Säure als stetig auftretendes intermediäres Produkt der Einwirkung des Natriumamalgams auf Salpetersäure (siehe oben) nachgewiesen habe.

Als Vorzüge der Anwendung des Natriumamalgams vor den anderen hierzu empfohlenen Mitteln sind zu bezeichnen der für Titiranalysen hohe Grad von Genauigkeit und die grössere Schnelligkeit der Ausführung, die wenig Mühe und Aufsicht erfordert, da sich die ganze Reaction bei sehr mässiger Temperatur vollzieht, und nur gegen das Ende die Flüssigkeit während etwa 10—15 Minuten zum Kochen gebracht werden muss.

III.

Ueber die quantitative Analyse des Zinnobers;

von

Friedrich Gramp.

Behufs technischer Zwecke sollte ich eine Reihe Zinnobersorten analysiren, und machte deshalb vor Beginn der Versuchsreihe einige Proben, um zu ermitteln, welche Bestimmungsart des Schwefels in diesem Falle die zweckmässigste sei. Ich wurde aber durch die sämmtlichen bis-