Aeussere des Steines veränderte sich nicht, wodurch auch erwiesen ist, dass in demselben der Schwefel nicht als Pyrit, sondern als einfaches Eisensulfid vorhanden ist, was übrigens auch aus dem Umstande hervorgeht, dass das gepulverte Material mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengerieben den Geruch von H_2S entwickelt, was der Pyrit nicht thut.

Der Knyahinyaer Stein zeigt dieselbe Erscheinung, daher ich glaube, dass auch in diesem der Schwefel nicht in der Form von FeS_2 (wie es Herr Piribauer annahm), sondern als Troilit vorhanden ist.

Die weitere Analyse des Zsadányer Steines hat Dr. Wilhelm Pillitz übernommen. Er beabsichtigt bei Bestimmung des Eisens die Boussingault'sche Methode zu dem Zwecke anzuwenden, um zu eruiiren, ob in den eisenhaltigen Theilen nicht etwa reine Kohle oder metallisches Silicium enthalten sei.

Die Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser.

Von

Dr. Josef Maria Eder.

Vor einiger Zeit lieferte ich eine kritische Studie über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure.*) Bei der Beurtheilung derselben legte ich auf den Einfluss, den die nebenbei anwesenden organischen Substanzen auf die Befunde der Salpetersäurebestimmung nehmen, grossen Werth, denn die Brauchbarkeit der Methoden hängt in vielen Fällen geradezu davon ab, dass die organischen Substanzen die Genauigkeit des Resultates möglichst wenig beeinträchtigen; durch die passende Entfernung jener kann man ebenfalls zum Ziele gelangen.

Namentlich für die zweifelsohne sehr wichtige Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser sind diese Umstände von Belang. Für diesen Zweck sind mehrere Methoden vorgeschlagen worden, die mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen.

Was die Anwendbarkeit der A. Wagner'schen Methode**) der Bestimmung der Salpetersäure — mittelst Chromoxyds und Soda in der

*) Diese Zeitschrift 16, 267 ff.

**) In meiner erwähnten Abhandlung wurde in Folge eines Druckfehlers R. Wagner statt A. Wagner als der Urheber der Methode angeführt.

Hitze und im Kohlensäurestrom *) — bei Gegenwart von organischen Substanzen betrifft, so habe ich nachgewiesen, **) dass die dadurch erhaltenen Resultate ganz unbrauchbar werden, wenn man die mit den organischen Substanzen gemengten Nitrate mit dem Gemenge von Chromoxyd und Soda erhitzt, um aus der entstandenen Chromsäure die Salpetersäure zu berechnen; wie leicht einzusehen ist, wird dann ein grosser Theil der Chromsäure reducirt und die Zahlen für Salpetersäure fallen viel zu niedrig aus.

Um aber diese Methode dennoch zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser (also neben einer relativ kleinen Menge von organischen Substanzen) verwenden zu können, schlug A. Wagner ***) vor, die organische Substanz durch Kaliumhypermanganat zuvor zu zerstören, ohne hierbei Verlust an Salpetersäure zu erleiden und dann erst die letztere zu bestimmen.

Man wendet hierbei je ein Liter des zu untersuchenden Wassers an, giesst dasselbe in eine Porzellanschale, versetzt es mit chemisch reiner Soda bis zur alkalischen Reaction, erhitzt bis zum Kochen und setzt Kaliumhypermanganat bis zur tief rosenrothen Farbe zu. Dass in alkalischer Lösung die organischen Substanzen zum grössten Theil leicht, ja leichter als in saurer Lösung angegriffen werden, hatte schon Schulze †) gezeigt. Das Wasser wird nun auf ein kleines Volumen, etwa 30 Cubikcentimeter, abgedampft, wobei man durch zeitweises Nachtröpfeln der Hypermanganatlösung die Lösung roth gefärbt erhält. Das Filtrat wird nach dem vollständigen Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und — falls die rosenrothe Farbe verschwindet (in Folge der Zerstörung der Oxalsäure) — wird wieder soviel Kaliumhypermanganat zugesetzt, bis noch nach einer halben Stunde die Farbe schwach rosenroth bleibt. Schliesslich wird mit Baryt wieder alkalisch gemacht, wodurch die Schwefelsäure entfernt wird, und sofort mit überschüssigem Natriumcarbonat gefällt. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, mit Soda und Chromoxyd gemengt und in der bekannten Art analysirt.

Durch diesen Vorgang werden die organischen Substanzen recht vollständig oxydirt, ohne dass Salpetersäure entweichen könnte. Dass

*) Dingler's polyt. Journ. **200**, 120.

) Diese Zeitschrift **16, 290.

***) Zeitschr. f. Biologie 1871, p. 316.

†) Dingler's polyt. Journ. **128**, 197.

etwa anwesende stickstoffhaltige organische Substanzen in Folge der Oxydation nicht vielleicht Salpetersäure liefern, zeigt A. Wagner a. a. O.

Um festzustellen, ob die durch Oxydation der organischen Substanzen mittelst Kaliumhypermanganats entstehenden Producte wirklich keinen Einfluss auf das Resultat der Analyse üben, bestimmte ich in einem schlechten, sehr unreinen, gelblich gefärbten Brunnenwasser, welches in Folge seines hohen Gehaltes an Salpetersäure, an anderen mineralischen Bestandtheilen und an organischen Substanzen niemals als Trinkwasser benutzt wird, den Gehalt an Salpetersäure einerseits nach A. Wagner's, andererseits nach Tiemann's Methode,*) von der Richtigkeit welcher letzterer ich mich durch die früheren Untersuchungen überzeugt hatte. Auch andere Chemiker haben dies bestätigt und stimmen mit mir namentlich auch darin überein, dass sie zur Bestimmung von Salpetersäure im Brunnenwasser vorzüglich geeignet ist und genaue Resultate liefert.

Ein Liter des erwähnten Brunnenwassers gab nach dem Trocknen bei 140° bis 150° C. einen Abdampfrückstand von

a	b
0,9214 g	0,9181 g.

Zur Bestimmung der Salpetersäure nach Tiemann's Methode wurde der Rückstand von 1 Liter mit Wasser extrahirt, das Filtrat mittelst Salzsäure und Eisenchlorürs zersetzt, das beim Kochen entweichende Stickoxyd über Natronlauge aufgefangen und gemessen. Ich erhielt

82,6 cc Stickoxyd bei 15,0° C. und 758,0 mm Barometerstand.

Das reducirte Volumen ist 76,7 cc, welche 0,1854 g Salpetersäure im Liter entsprechen.

Die ungemein grosse Menge des erhaltenen Stickoxydes bewog mich noch einige Bestimmungen mit einer kleineren Menge des Brunnenwassers vorzunehmen, welche sicherer ausfallen mussten, denn mit meiner Messröhre konnte ich bei so grossen Mengen nicht gut arbeiten.

Ich verwendete nur die Hälfte des Wassers zur Analyse und fand in dem Abdampfrückstand von einem halben Liter Wasser:

a) 42,9 cc Stickoxyd bei 15,5° C. und 756,3 mm Barometerstand.

Das reducirte Volumen beträgt 39,7 cc, woraus sich eine Menge von 0,1920 g Salpetersäure pro Liter berechnet.

b) 42,7 cc Stickoxyd bei 15,0° C. und 754,0 mm Barometerstand.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 920; diese Zeitschr. **16**, 300.

Das reducirte Volumen beträgt 39,4 cc, was einer Menge von 0,1904 g Salpetersäure pro Liter entspricht.

c) 43,0 cc Stickoxyd bei 16,0° C. und 754,0 mm Barometerstand. Das reducirte Volumen ist 39,6 cc Stickoxyd, welches 0,1914 g Salpetersäure pro Liter entspricht.

Die drei letzten Bestimmungen stimmen also sehr gut überein und der daraus berechnete mittlere Gehalt des Wassers an Salpetersäure entspricht 0,1912 g Salpetersäure im Liter.

Die in demselben Wasser nach der beschriebenen Methode von A. Wagner ausgeführte Bestimmung der Salpetersäure ergab Resultate, welche mit den im Vorigen mitgetheilten Analysen ziemlich gut stimmen.

Die aus einem Liter Wasser erhaltene Chromsäure wurde als Chromoxyd gewogen und dieses betrug 0,2606 g, was 0,1842 g Salpetersäure pro Liter entspricht.

Bei einer zweiten Bestimmung wurden 0,2586 g Chromoxyd erhalten, was 0,1828 g Salpetersäure pro Liter entspricht.

Die nach A. Wagner's Methode erhaltenen Zahlen stimmen unter einander ganz befriedigend, jedoch weicht das aus ihnen berechnete Mittel, nämlich 0,1835 g Salpetersäure pro Liter, auf eine nicht zu verkennende Weise von dem nach Tiemann's Methode erhaltenen Befunde ab. Wie man sieht, gibt die sonst vorzügliche und elegante A. Wagner'sche Methode bei der Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser etwas zu niedrige Resultate. Dieser Verlust ist offenbar auf Rechnung der Oxydationsproducte der organischen Substanzen zu schreiben, oder rührt von solchen her, welche der Oxydation entgangen sind.

Trotzdem sind die Resultate genau genug, um die Wagner'sche Methode als eine gut anwendbare bezeichnen zu können, sobald es sich um die Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwassern, auch in sehr unreinen, handelt. Ist aber die zu bestimmende Salpetersäure neben einem grossen Ueberschuss von organischen Substanzen vorhanden, wie dies z. B. im Tabak oder Pflanzenextracten der Fall ist, so kann ich sie hierfür nicht mehr befürworten, denn es konnte mir nicht gelingen, die organischen Substanzen so vollständig zu zerstören, dass der Trockenrückstand nicht mehr Kaliumchromat partiell zu Chromoxyd reducirte.

Nach meinen Untersuchungen ist also die A. Wagner'sche Methode zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser, nach der Zerstörung der organischen Substanzen auf die angegebene Weise, wohl

geeignet, obschon ich die Tiemann'sche Methode zu diesem Zweck für praktischer halte, weil sie rascher und sicher zum Ziele führt.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführt.

Ergänzende Notiz zur Weil'schen volumetrischen Kupfer-Bestimmung. *)

Von

Friedrich Weil.

Wenn eine beliebige Kupferlösung wenigstens mit ihrem doppelten Volumen reiner Salzsäure versetzt wird, so zeigt sie, zumal in der Siedhitze, durch gelb-grünliche Farbe noch die unwägbare Spur von Kupfer an. Selbst wo Ammoniakflüssigkeit keine bläuliche Farbe mehr erzeugt, wird eine unwägbare Spur Kupfer noch mit genanntem Quantum an Salzsäure in der Siedhitze durch gelbliche Färbung erkannt.

Zinnchlorür reducirt und entfärbt augenblicklich diese so mit Salzsäure versetzte kochende Flüssigkeit und die Endreaction ist mit der grössten Schärfe durch die Entfärbung zu farbloser Flüssigkeit angezeigt, so dass man keines anderen Indicator's, keines Quecksilberchlorid's mehr bedarf.

Specielle Vorschriften.

1. Meine Normalkupferlösung enthält 0,1 g reines Kupfer in 10 cc.
2. Zur Titration werden 10 cc derselben mit 25 cc reiner Salzsäure versetzt. In diese kochende Lösung wird die Zinnchlorürlösung eingetropfelt, die selbst ungefähr die Hälfte oder das Drittel ihres Volumens an reiner Salzsäure enthält, und die durch Auflösen von krystallisirtem Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Wasser bereitet wird. Sobald die Farbe nur noch schwach gelblich ist, wird unter Schütteln tropfenweise Zinnchlorür zugesetzt, bis die Flüssigkeit gerade absolut farblos wie destillirtes Wasser ist, was zum Vergleich in einer Kochflasche aus weissem Glase neben der zum Versuche dienenden Kochflasche von gleichen Dimensionen steht. — Der Titer ist somit festgestellt.

*) Diese Zeitschrift 9, 297.