fallenden Wärme durchlassen. Trotz der Abweisung durch Hrn. T. glaube ich aus meinen Versuchen mit Bestimmtheit schliessen zu müssen, daß die Luft, wenn sie Wasserdämpfe enthält, nur unbedeutend weniger ¹⁾ Wärmestrahlen durchläßt als im trocknen Zustande.

**X. Ueber die Erkennung der Salpetersäure;
von Dr. Hermann Sprengel.**

Reactionen für die Erkennung der Salpetersäure lassen sich in zwei Hauptgruppen theilen. Die erste umschließt die, wo die Gegenwart der Säure durch das Hervorrufen irgend einer Oxydation verrathen wird; die zweite jene, welche ihren Grund in der Bildung neuer Körper haben, die nicht nur einen Theil des Sauerstoffs, sondern auch zu gleicher Zeit den Stickstoff enthalten, der ursprünglich in der Salpetersäure enthalten war. Da nun viele Körper als Oxydationsmittel unter denselben Umständen wie Salpetersäure wirken können, so darf das bloße Auftreten einer Oxydationserscheinung während des Suchens nach dieser Säure durchaus nicht als genügender Beweis für ihre Gegenwart angenommen werden.

Wenn das Salpetersäuresalz sich in einem äußerst verdünnten Zustande, oder in der Gegenwart von verhältnißmäßig großer Quantitäten organischer Materie befindet, so hat man zu Higgin's und Price's Jod-Stärke-Reaction seine Zuflucht zu nehmen; aber in allen anderen Fällen verdienen entschieden die Reactionen der zweiten Gruppe den Vorzug, weil sie keinen Zweifel über die An- oder

1) Pogg. Ann. CXVIII, 587.

Abwesenheit der höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs lassen.

Richmont's allgemein bekannte Färbung des schwefelsauren Eisenoxyduls durch Stickoxyd ist bis jetzt immer als die Reaction, *par excellence*, angesehen worden, indessen wird man finden, daß diejenigen, welche ich sogleich beschreiben werde, sie in Empfindlichkeit und in Schnelligkeit der Ausführung übertrifft.

Es ist lange bekannt gewesen, daß Salpetersäure eine höchst energische Einwirkung auf die Körper der Phenylgruppe ausübt, die in sehr vielen Fällen mit dem Auftreten intensiver Farbenerscheinungen begleitet ist, was bis jetzt, soviel ich weiß, nicht auf die gegenseitige Erkennung dieser Körper angewandt ist. Die Weise in der ich verfare, ist folgende:

Ich löse 1 Theil Phenol in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und verdünne dies mit etwa 2 Theilen Wasser. Wenn die für Salpetersäure zu untersuchende Substanz in Lösung ist, so verdampfe ich sie in einem Porzellantiegel oder dessen Deckel, und lasse auf den ungefähr 100° C. warmen Rückstand einen oder zwei Tropfen reiner Phenylschwefelsäure fallen. Durch den Ueberschuß der Schwefelsäure werden die salpetersauren Salze, wenn solche gegen seyn sollten, zersetzt, und die daraus entwickelte Salpetersäure wird mit dem Phenol sofort Nitroverbindungen bilden, die sich durch das Auftreten einer bräunlich-rothen Färbung zu erkennen geben. Wenn keine organischen Körper, oder jene Chlor-, Jod- und Brom-Verbindungen gegen sind, aus denen Schwefelsäure leicht Kohle oder die Haloïde abscheidet, so ist diese Färbung an und für sich schon beweisgebend. Da man indessen stets auf solche Rücksicht zu nehmen hat, so thut man in allen Fällen besser, einen oder zwei Tropfen concentrirten Ammoniaks dem gefärbten Producte hinzuzufügen, indem sich die Haloïde zu farblosen Salzen lösen, während die Kohle in Partikelchen suspendirt bleibt, die die Erkennung der charakteristisch gelben Lösung des gebildeten nitrophenylsauren Am-

moniake nicht beeinträchtigt. Ich habe zu bemerken, daß ich häufig nach dem Zusatz des Ammoniaks das Auftreten einer unbeständigen, smaragdgrünen Farbe beobachtet habe, die nach der Hinzufügung einer Säure in Rosa übergeht, oder einer grün-gelblichen in allen verschiedenen Nüancen, die offenbar ihren Ursprung in der Bildung zwei verschiedener Körper hat, entweder eines grünen und gelben, oder eines blauen und gelben, aus deren Mischung die grüne Farbe entstehen würde. Da indessen die meisten Augen (wenigstens bei Tageslicht) gelb so gut wie grün erkennen können, so habe ich bis heute den Grund dieser verschiedenen Färbung nicht näher untersucht.

Laurent, indem er Dinitrophenylsäure mit Wasserstoff in *status nascens* behandelte, bemerkte schon ein ähnliches Phänomen, giebt aber auch keine weitere Erklärung. Wahrscheinlich möchte sie auf dem verschiedenen Verhältnisse beruhen, in dem Mono-, Di- oder Trinitrophenylsäure gebildet werden. Später hoffe ich diesen Gegenstand weiter zu untersuchen.

Für jetzt mag es uns genügen, hier ein Mittel zu haben, wodurch sich Salpetersäure mit Sicherheit und Schnelligkeit in außerordentlich kleinen Quantitäten nachweisen läßt. Ich war fähig, Salpetersäure in dem Rückstande eines Tröpfchen Wassers zu erkennen, der nicht mehr als den 0,0004 Theil eines Milligramms Salpetersäure enthielt, während vier solcher Tröpfchen keine Aeufserung nach der Richmont'schen Methode verriethen. Ich hatte kürzlich mehrere Brunnenwasser zu untersuchen, von denen ein einziger Tropfen mehr als genügend war, Salpetersäure mit Sicherheit nach obiger Methode zu erkennen.

Salpetrigsaure Salze verhalten sich den salpetersauren ähnlich; nur will mir scheinen, daß gleiche Quantitäten beider Salze nicht gleiche Farbenintensität hervorrufen, was seine Erklärung in dem Umstande finden möchte, daß ein Äquivalent Salpetersäure ein Äquivalent Untersalpetersäure zu bilden im Stande ist, während die salpetrige Säure auf Zusatz stärkerer Säuren erst in Salpetersäure und Stick-

oxyd zerfällt, und zwar so, daß drei Aequivalente salpetrige Säure ein Aequivalent Salpetersäure und zwei Aequivalente Stickoxyd bilden, die für unsern Zweck verloren gehen. Ist diese Anschauung richtig, so würden drei Aequivalente eines salpetrigsauren Salzes nicht mehr Effect wie ein Aequivalent eines salpetersauren Salzes haben.

Ich brauche wohl kaum zu sagen, daß, um obige Experimente mit günstigem Erfolge auszuführen, man die alte Arbeitsregel zu beobachten habe, Alles in möglichst concentrirtem Style auszuführen, z. B. die zu untersuchende Flüssigkeit Tropfen nach Tropfen abzdampfen und dabei Sorge zu tragen, daß jeder Tropfen auf denselben Fleck falle und dann nicht mehr von den Reagentien zum Rückstande zu geben, als eben erforderlich ist.

Die Phenylkörper scheinen mir von Natur besonders geeignet zu seyn, in der Erkennung, ja vielleicht selbst in der Bestimmung der Salpetersäure eine hervorragende Rolle zu spielen, denn A. W. Hofmann hat uns kürzlich über die Existenz einer Phenylbase, des Chrysanilins, in Kenntniß gesetzt, dessen Salpetersäure-Salz fast vollkommen unlöslich ist.

London, den 17. Januar 1864.