Eine neue Reaction auf salpetrige Säure, welche Peter Griess*) aufgefunden hat, übertrifft die vor Kurzem von ihm angegebene mittelst Phenylendiamins**) noch an Empfindlichkeit. Versetzt man eine Flüssigkeit, welche auch nur Spuren von salpetriger Säure enthält, nachdem man sie mit reiner Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Sulfanilsäurelösung und ungefähr 10 Minuten nachher mit einigen Tropfen einer durch Thierkohle entfärbten schwefelsauren Naphtylaminlösung, so bemerkt man nach kurzer Zeit das Auftreten einer rothen Färbung. Die in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure führt die Sulfanilsäure in die entsprechende Diazoverbindung über, die sich dann mit dem Naphtylamin zu einem rothen, von dem Verfasser entdeckten und a. a. O. näher beschriebenen Farbstoff verbindet, durch welchen die Rothfärbung der Flüssigkeit bewirkt wird.

Nach Griess eignet sich diese Reaction z. B. sehr gut zur Nachweisung der salpetrigen Säure im Speichel (auch als Vorlesungsversuch). Es ist zweckmässig, den Versuch in einem hohen Glascylinder auszuführen, welchen man in die Nähe eines Fensters auf einen Bogen weisses Papier stellt, und den Speichel vorher mit dem 5—10fachen Volumen Wasser zu verdünnen. Fügt man demselben nun die eben genannten Reagentien zu, so wird er schon nach kurzer Zeit intensiv magentaroth gefärbt.

Salpetersäurebestimmung. Emil Pfeiffer***) hat seine Erfahrungen über die bekannte Persoz'sche Methode, †) welche auf der Austreibung der Salpetersäure durch saures chromsaures Kali beruht, mitgetheilt.

Persoz hat ursprünglich empfohlen, die zu analysirende Substanz mit dem doppelten Gewicht gepulverten, trockenen Kaliumbichromates zu schmelzen. Obgleich diese Menge auch nach Pfeiffer's Erfahrungen ausreichend ist, ††) so zieht er es doch vor, die drei- bis vierfache Menge sauren chromsauren Kalis anzuwenden. Die Entfernung der Salpetersäure soll dann viel leichter vor sich gehen und in Folge

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin, **12**, 427.

) Diese Zeitschr. **17, 369.

***) Arch. Pharm. [3] **13**, 539.

†) Diese Zeitschr. **1**, 85.

††) Dass nach der von Persoz ursprünglich gegebenen Vorschrift zuverlässige Resultate erhalten werden, geht auch aus den Versuchen von R. Fresenius (diese Zeitschr. **1**, 183) hervor.

dessen auch die Gefahr einer Reduction der Chromsäure sich vermindern. Das Pulverisiren des Kaliumbichromates erklärt Pfeiffer für unnöthig und befürchtet, dass das Salz dabei leicht feucht werden könnte. Lässt man geschmolzenes Kaliumbichromat erstarren, so zerspringt es bekanntlich von selbst in lauter ziemlich kleine Stückchen. In dieser Form bewahrt der Verfasser das Salz zur Anwendung auf.

In Frankreich bedient man sich für diese Methode besonderer dünn- und gradwandiger Platintiegel mit nahezu flachen Böden, deren Tiefe fast zweimal so viel beträgt als der Durchmesser, deren oberer Rand ringsum ausgefrantzt ist, um den Gasen Raum zum Entweichen zu gewähren, und deren ebenfalls dünnwandige Deckel schalenförmig nach innen gewölbt sind und mit einem schmalen, flachen Rande aufsitzen. Der Verfasser benutzt einen gewöhnlichen Platintiegel, legt aber zwischen Tiegel und Deckel ein Dreieck aus dünnem Platindraht, so dass ein etwa 2 mm breiter Zwischenraum entsteht.

Bei Salpeteranalysen verwendet der Verfasser 2 g Substanz und 6—8 g trocknes Kaliumbichromat.

Das Erhitzen muss bekanntlich mit Sorgfalt ausgeführt werden und darf nur zuletzt bis nahe zur dunklen Rothgluth gesteigert werden. Wenn Dämpfe nicht mehr entweichen und die Masse ruhig fliesst, ist der Versuch beendet. Der innere Rand des Tiegels sowie etwaige Spritzen am Deckel dürfen nur die Farbe des geschmolzenen sauren chromsauren Kalis zeigen. Hat sich dort oder gar am äusseren Rand von Chromoxyd grüngefärbte Masse angesetzt, so muss der Versuch wiederholt werden.

Pfeiffer bedient sich der Persoz'schen Methode auch zur Bestimmung der Salpetersäure in zusammengesetzten Düngermischungen, welche neben den Alkalinitraten noch Superphosphat und selbst Ammonsalze oder unlösliche stickstoffhaltige organische Bestandtheile enthalten; nur in der wässerigen Lösung dürfen organische Bestandtheile nicht vorhanden sein. Je nach dem Gehalte an Salpetersäure werden 5—10 g der Substanz mit frisch bereiteter Kalkmilch gekocht,*) dann filtrirt und heiss ausgewaschen. Das Filtrat sammt den Waschwassern wird zur Entfernung des Kalkes mit Kohlensäure behandelt, dann verdunstet und auf ein bekanntes Volum aufgefüllt. Nach dem Filtriren durch

---

*) Sind Ammonsalze vorhanden, so ist es besser diese vor dem Zusatz der Kalkmilch durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge zu entfernen.

ein trockenes Filter in ein trockenes Glas wird mittelst der Pipette eine genügende Quantität entnommen, wenn alkalisch mit Salzsäure genau neutralisirt, im Platintiegel eingedampft, bis zum Schmelzen des Alkalinitrates erhitzt und dann die Schmelzung mit Kaliumbichromat ausgeführt.

Ueber die Einwirkung der Oxalsäure auf chlorsaure, bromsaure und jodsaure Salze hat Antony Guyard *) Beobachtungen gemacht. Danach zersetzt eine kochende und bei dieser Temperatur gesättigte wässrige Lösung von Oxalsäure die Lösungen der Chlorate, Bromate und Jodate in sehr regelmässiger Weise unter Entwicklung von Chlor, Brom und Jod. Nach den bisherigen Beobachtungen des Verfassers wird bei dieser Zersetzung aus den jodsauren Salzen alles Jod ausgetrieben, während bei den Chloraten und Bromaten zwar die Hauptmenge des entsprechenden Halogens gasförmig entweicht, ein Theil aber an das betreffende Metall gebunden bleibt. **) Die Zersetzung der bromsauren Salze durch Oxalsäure erfolgt theilweise schon in der Kälte, bei den chlorsauren und jodsauren ist zur Einleitung der Reaction gelindes Erwärmen erforderlich.

Besonders interessant ist das Verhalten der Oxalsäure gegen ein Gemenge von Chloraten, Bromaten und Jodaten. Es wird unter diesen Umständen, einerlei in welchen Verhältnissen die verschiedenen Salze vorhanden sind, zuerst alles chlorsaure Salz vollständig zersetzt, dann das bromsaure und zuletzt das jodsaure. Die Reaction schreitet dabei von dem Chlorat zum Bromat und ebenso von diesem zum Jodat erst vor, wenn die Zersetzung des zuerst genannten Salzes völlig beendet ist; ja es tritt jedesmal ehe die Zerlegung zum folgenden Salze fortschreitet eine kleine Pause ein und es bedarf in der Regel, um das Fortschreiten der Zersetzung zu bewirken, eines erneuten Zusatzes von Oxalsäure. Führt man den Versuch in einem Reagensröhrchen aus, so treten die einzelnen Erscheinungen sehr deutlich auf und der gleichzeitig mit den Gasen entwickelte Wasserdampf vertreibt jedesmal das betreffende Gas aus dem Röhrchen ehe das folgende sich entwickelt.

Das geschilderte Verhalten der Oxalsäure ist besonders für den Nachweis von Chlor und Jod in dem Brom des Handels von Wichtig-

---

*) Bull. de la soc. chim. de Paris [N. S.] **31**, 299.

**) Bei den Chloraten gibt der Verfasser das Verhältniss des entweichenden zu dem hinterbleibenden Chlor wie 18 : 3; bei den Bromaten das des entweichenden zu dem hinterbleibenden Brom wie 18 : 1 an, doch sind diese Zahlen noch nicht als sicher festgestellte zu betrachten.