

die Moringersäure durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Maclurin überginge und der Moringersäure die Formel $= \text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_7$ zukäme oder $= 2(\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_7) + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{C}_{15} \text{H}_{12} \text{O}_8)$, nach welcher Anschauung das Bleisalz der Moringersäure alsdann der Formel entspräche $= 2(\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_7) 5\text{PbO}$, die verlangt $\text{C} = 20,918$, $\text{H} = 1,16$, $\text{PbO} = 64,904$ und welche berechnete procentische Zusammensetzung mit dem Ergebnisse der Analyse nahe zusammenfiel. Der unternommene Versuch die Lösung der Moringersäure in zugeschmolzenen Glasröhren bei einer Temperatur von 110°C . in Maclurin überzuführen hatte bis heute nicht das gewünschte Ergebniss geliefert und muss weiteren Prüfungen überlassen bleiben. Da ich Proben der Moringersäure einer weiteren Reinigung unterworfen habe, werde ich nach deren Austrocknung neben Schwefelsäure auch diese Versuche nochmals aufnehmen.

Wenn ich jedoch im Eingange dieser Mittheilung die Vermuthung aussprach, dass die Körper des Gelbholzes gleich denen des Catechus den gemeinschaftlichen Kohlenstoffkern C_{15} enthalten möchten, gerade im Hinblick auf die Bildung von Brenzcatechin bei der trockenen Destillation derselben, so glaube ich in dieser Beziehung jenen Ausspruch durch die hier niedergelegten analytischen Resultate nicht ohne Stütze gelassen zu haben.

Frankfurt a. M., Februar 1875.

Zum Nachweis und zur Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben.

Von

P. C. Plugge,

Assistent am physiologischen Laboratorium in Göttingen.

A. Eine Reaction auf salpetrige Säure.

In dieser Zeitschrift 11, 173 habe ich eine neue Reaction auf Carbolsäure bekannt gemacht; ich setzte zu einer sehr verdünnten Lösung dieses Körpers salpetrige Säure enthaltendes salpetersaures Quecksilberoxydul, kochte und beobachtete eine rothe Farbe.

Da nun eine Lösung von Carbolsäure beim Kochen mit reinem salpetersaurem Quecksilberoxydul ganz farblos bleibt, aber bei Zusatz von

einer Spur salpetriger Säure intensiv roth gefärbt wird, meinte ich, es könnte diese Färbung auch als eine Reaction auf salpetrige Säure angewendet werden.

Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist viel geringer als die mit Jodkaliumstärke und Schwefelsäure, wie aus einer vorläufigen Prüfung hervorging. Da sie jedoch nicht beeinträchtigt wird durch andere Stoffe, wie Ozon, Wasserstoffperoxyd, Chlor u. s. w., hielt ich es für wünschenswerth, die Empfindlichkeit der Reaction näher zu prüfen. Ausserdem war die Zuverlässigkeit der Reaction auf salpetrige Säure mittelst Jodkaliumstärke und Schwefelsäure durch die Mittheilungen von Aeb y*), Kämmerer**) und Fischer***) geschwächt worden. Es war mir beim Anfang meiner Untersuchung noch unbekannt, dass die Einwände genannter Autoren unbegründet waren, wie es später Gratama†) dargethan hat.

Um die Grenze der Empfindlichkeit dieser Reaction zu prüfen, wurden Mischungen von Carbonsäure und salpetersaurem Quecksilberoxydul in verschiedenen Verhältnissen mit einer titrirten KN_2O_3 -Lösung, jedesmal während einer gleichen Anzahl von Minuten gekocht. Ich meine schliesslich folgende Methode empfehlen zu können, um kleine Mengen salpetriger Säure nachzuweisen. Man mischt in einem Kolben 5 CC. concentrirte $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{O}_3)_2$ -Lösung, 5 CC. Carbonsäure-Lösung (1:100) und 15 CC. destillirtes Wasser. Diese Mischung erhitzt man zum Kochen (man hat dabei zu beachten, dass die Flüssigkeit ganz farblos bleiben muss) und setzt 125 à 150 CC. von der Lösung zu, die man auf salpetrige Säure prüfen will. Bei ganz verdünnten Lösungen fand ich es zweckmässig, den Inhalt des Kolbens in ein ziemlich weites Cylinderglas überzugliessen. Die Farbe beobachtet man dann am besten, indem man das Glas auf einen weissen Bogen stellt. In dieser Weise gelang es mir noch Reaction zu beobachten selbst in Lösungen, die ein Thl. N_2O_3 auf 700,000 Thl. Wasser enthielten; bei dieser Concentration ist aber die Farbe so schwach, dass in vielen Fällen Zweifel bleiben würde. Man kann also die Grenze der Empfindlichkeit setzen bei einer Verdünnung von 1 Thl. N_2O_3 auf 500,000 Thl. Wasser. Wie man sieht ist die Empfindlichkeit viel geringer als diejenige der Reaction mittelst Jodkaliumstärke und Schwefelsäure, die man zu 1 Thl. N_2O_3 auf 10,000,000 Thl. Wasser setzen kann.

*) Diese Zeitschrift. 12, 370.

**) Diese Zeitschrift. 12, 377.

***) Dingler's polytechn. Journal 212, 404.

†) Diese Zeitschrift. 14, 72.

Um näher zu prüfen, ob man diese Reaction auch anwenden könnte zu einer colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure, wurden 150 CC. $\text{KN}\Theta_2$ -Lösung mit verschiedenem Gehalt an $\text{N}_2\Theta_3$ mit der oben genannten Menge des Reagens eine gleiche Anzahl Minuten gekocht. Die gekochten Flüssigkeiten wurden jedesmal in Glascylinder von gleichen Durchmessern übergossen und die Farbe beobachtet, nachdem die Mischung erkaltet war.

Die Lösungen, die auf 100,000 Thl. Wasser 4, 3, 2, 1, 0,5 und 0,25 Thl. $\text{N}_2\Theta_3$ enthielten, färbten sich nachdem sie so behandelt waren proportional der Menge $\text{N}_2\Theta_3$. Die Flüssigkeiten, welche dieselbe Menge salpetrige Säure enthalten, färben sich aber nicht immer eben so stark; die Unterschiede sind zwar sehr gering, aber sie machen doch die Methode ungeeignet zu einer genauen quantitativen Bestimmung.

Allein in solchen Fällen, wo neben der salpetrigen Säure Stoffe anwesend sind, die die Reaction mit Jodkaliumstärke unzuverlässig, und auch eine Bestimmung mit Chamäleonlösung ungenau machen, würde man diese Methode anwenden können. Die Resultate sind natürlicher Weise nur annähernde. Die Prüfungsweise ist ausserdem nur anzuwenden für Lösungen, welche nicht weniger als 1 Thl. $\text{N}_2\Theta_3$ auf 500,000 Thl. Wasser enthalten; sie kann also, ausser seltenen Ausnahmen, nicht angewendet werden bei der Untersuchung von Trinkwassern.

Man kann die Färbung der Carbolsäure mittelst $\text{N}_2\Theta_3$ enthaltenden $\text{Hg}_2(\text{N}\Theta_3)_2$ -Lösung noch in viel mehr Fällen als qualitatives Reagens auf salpetrige Säure anwenden, wenn man ausserdem Gebrauch macht von der Methode von Fresenius*) d. h. wenn man 200 à 250 CC. der zu prüfenden Lösung zuerst mit Essigsäure destillirt. Die ersten 10—20 CC. Destillat enthalten dann nach Fresenius die grösste Menge salpetrige Säure. Dass die grösste Menge der salpetrigen Säure im ersten Theil des Destillats anwesend ist, geht auch aus den folgenden Versuchen hervor:

- a) 250 CC. verdünnte $\text{KN}\Theta_2$ -Lösung, welche 6,427 Milligr. $\text{N}_2\Theta_3$ enthielten, wurden mit einigen Tropfen Schwefelsäure destillirt, 125 CC. Destillat wurden in drei Portionen gesammelt.

1)	50 CC. Destillat	enthielten	2,490 Milligr.	$\text{N}_2\Theta_3$.
2)	50	<	<	0,361 < <
3)	25	<	<	0,150 < <

*) Diese Zeitschrift. 12, 427.

b) Bei diesem Versuche wurden 250 CC. derselben Lösung mit Essigsäure angesäuert und auf gleiche Weise destillirt:

- 1) 50 CC. Destillat enthielten 3,539 Milligr. N_2O_3 .
- 2) 50 < < < 1,001 < <
- 3) 25 < < < 0,233 < <

Beim Versuch a verhält sich die Concentration der ersten 50 CC. Destillat zur Concentration der ursprünglichen Flüssigkeit wie 1,94 : 1. Beim Versuch b ist dieses Verhältniss 2,75 : 1. *)

Die Concentration wird also durch die Destillation dieser ziemlich starken Lösungen 2 bis 3 mal grösser für die ersten 50 CC.

Wenn man nur 10—20 CC. abdestillirt und ausserdem die ursprüngliche Lösung mehr verdünnt ist, wird sich dieses Verhältniss noch viel günstiger zeigen. Ich habe nun mit Anwendung dieser Destillationsmethode gefunden, dass man die N_2O_3 mittelst Carbolsäure und Mercurio-Nitrat noch nachweisen kann in Lösungen, welche ursprünglich nur 0,05 Thl. auf 100,000 Wasser enthalten.

B. Destillation verdünnter Lösungen von salpetriger Säure mit Essigsäure.

In Dingler's polytechn. Journal **212**, 404, findet man eine Mittheilung von Ferdinand Fischer (Bestimmung der salpetrigen Säure im Trinkwasser), worin er die bekannte Thatsache beweist, dass die Methode von Kubel**) zur Bestimmung der salpetrigen Säure in Trinkwassern nicht angewendet werden darf bei Anwesenheit von leicht zersetzlichen organischen Stoffen. Zum Schlusse sagt Fischer: «Die von Fresenius empfohlene Destillation mit Essigsäure gibt dagegen sehr gute Resultate.»

Er behauptet also (was von Fresenius allerdings nicht gesagt ist), dass die Destillations-Methode sich eignet zur quantitativen Bestimmung von salpetriger Säure in Trinkwassern.

Diese Behauptung stützt er mit den Resultaten von einigen Versuchen. Diese Versuche sollten beweisen, dass bei der Destillation von reiner KN_2O_2 -Lösung mit Essigsäure die salpetrige Säure vollkommen, oder nahezu vollkommen ausgetrieben wird.

*) Es wird sich später zeigen, wie der Unterschied in diesen Verhältnissen zu erklären ist.

**) Kubel bestimmte bekanntlich die salpetrige Säure mittelst Chamäleon-Lösung in der mit Schwefelsäure schwach sauer gemachten Flüssigkeit. Kubel-Tiemann. „Anleitung zur Untersuchung von Wasser.“ Braunschweig 1874. S. 75.

Die Versuche sind folgende:

Fischer nahm 200 CC. einer Lösung von reinem $\text{KN}\Theta_2$, säuerte an mit Essigsäure, destillierte \pm 100 CC. Flüssigkeit ab, und bestimmte darin die salpetrige Säure mittelst einer titrirten Lösung von Kaliumhyper-manganat. Er fand folgendes:

Versuch.		KN Θ_2 in der		Im Destillate.		Verlust.	
	ursprüngl. Flüssigkeit.						
1.	3,859 Mllgr. KN Θ_2 .			3,825 Mllgr. KN Θ_2 .		0,034 Mllgr. KN Θ_2 .	
2.	0,425 < <			0,383 < <		0,042 < <	
3.	7,539 < <			7,089 < <		0,450 < <	

Die Verluste sind zu gross, als dass die Methode eine quantitativ zulässige sei, dies zeigt sich besser, wenn man die Verluste in Procenten ausdrückt. Ich gebe im Folgenden bei meinen Versuchen nicht die Menge $\text{KN}\Theta_2$, sondern diejenige von $\text{N}_2\Theta_3$ an. Um nun die Versuche Fischer's mit den meinigen vergleichen zu können, habe ich die Quantität $\text{KN}\Theta_2$ in $\text{N}_2\Theta_3$ umgerechnet.

Folgende Tabelle enthält nun die Resultate Fischer's; in der vierten Spalte sind die Verluste $\text{N}_2\Theta_3$ in Procenten angegeben:

Versuch.		N $_2\Theta_3$ in der		Im Destillate.		Verlust.		Verlust in Proc.	
	ursprüngl. Flüssigkeit.								
1.	1,720 Mllgr. N $_2\Theta_3$			1,71 Mllgr. N $_2\Theta_3$		0,01 Mllgr.		0,58 %	
2.	0,184 < <			0,171 < <		0,013 <		7,07 <	
3.	3,370 < <			3,169 < <		0,201 <		5,96 <	

Man sieht also aus dieser Tabelle auch, dass der Verlust nicht in einem bestimmten Verhältniss zur ursprünglichen Menge der salpetrigen Säure steht. Dies ist in Widerspruch mit der Behauptung Fresenius (l. c.), dass der Verlust zunehmen würde mit der Menge $\text{N}_2\Theta_3$ in der ursprünglichen Flüssigkeit. Obgleich ich die Behauptung von Fresenius als allgemeine Regel unterschreiben kann, so gibt es doch Ausnahmen. Dies zeigt sich selbst in den Versuchen II und III von Fresenius. Man sieht dies am deutlichsten, wenn man den Verlust in Procenten angibt.

Versuch.		In der		Im Destillate.		Verlust.		Verlust in Proc.	
	ursprüngl. Flüssigkeit.								
I.	1,59 Mllgr. N $_2\Theta_3$.			1,46 Mllgr. N $_2\Theta_3$.		0,13 Mllgr. N $_2\Theta_3$.		8,18 %	
II.	3,40 < <			2,60 < <		0,80 < <		23,53 <	
III.	6,40 < <			5,30 < <		1,10 < <		17,18 <	
IV.	11,50 < <			6,70 < <		4,80 < <		41,74 <	

Ich habe nun eine grosse Anzahl Versuche vorgenommen zur Be-

stimmung des Verlustes an N_2O_3 bei der Destillation von Lösungen mit bestimmtem Gehalt an KN_2O_3 .

250 CC. einer solchen Lösung wurden mit Essigsäure angesäuert und dann 125 oder 150 CC. abdestillirt. Es wurde jedesmal in der ursprünglichen Flüssigkeit und im Destillat die N_2O_3 mit titrirter Chamäleon-Lösung bestimmt nach der Methode von Kubel.

A.

Versuch.	N_2O_3 in 250 CC. Lösung.	N_2O_3 in 125 CC. Destillat.	Verlust.	Verlust in Proc.
I.	0,981 Mllgr.	0,759 Mllgr.	0,222 Mllgr.	22,62 %
II.	1,362 <	1,192 <	0,170 <	12,50 <
III.	6,427 <	4,873 <	1,544 <	24,00 <

Der Verlust bei Versuch II ist, wie man sieht, kleiner als bei Versuch I; es steht also auch hier der Verlust nicht in einem bestimmten Verhältniss zur ursprünglichen Quantität N_2O_3 . Dagegen wird durch die folgenden Versuche die Behauptung von Fresenius «steigert man die Concentration, so nimmt auch der Verlust zu» bestätigt.

B.

Versuch.	N_2O_3 in 250 CC. Lösung.	N_2O_3 in 150 CC. Destillat.	Verlust.	Verlust in Proc.
I.	0,3744 Mllgr.	0,4038 Mllgr.	+ 0,0294 Mllgr.	+ 7,85 %
II.	0,5855 <	0,5745 <	0,0110 <	1,88 <
III.	0,9328 <	0,8588 <	0,0740 <	7,93 <
IV.	3,3448 <	2,8323 <	0,5125 <	15,32 <
V.	5,1982 <	3,8735 <	1,3247 <	25,47 <
VI.	6,7505 <	4,7860 <	1,9646 <	29,10 <

Bei diesen Versuchen fand also ein grosser Verlust an N_2O_3 statt; ich wiederholte nun die Versuche, indem ich statt Essigsäure Schwefelsäure bei der Destillation benutzte.

Da nun K ä m m e r e r *) behauptet, dass Nitate bei Anwesenheit von organischen Stoffen und Schwefelsäure zu Nitriten reducirt werden, und beide sich in Trinkwassern vorfinden, habe ich vorher einige Versuche zur Prüfung dieser Behauptung vorgenommen. Dies war um so mehr nothwendig, da solch eine Reduction, wenn sie überhaupt stattfindet, wahrscheinlich bei der Erhitzung (also auch bei der Destillation) noch stärker hervortreten würde.

*) Diese Zeitschrift 12, 377.

Die Experimente sind folgende:

- a. Ich löste 1 Grm. reines $\text{KN}\Theta_3$ in 300 CC. destillirtem Wasser und setzte 1 Grm. Traubenzucker und $\frac{1}{2}$ Grm. Pepton zu. Diese Flüssigkeit gab in der Kälte nach 24 Stunden keine Reaction mit Jodkaliumstärke und Schwefelsäure.
- b. 300 CC. dieser Mischung wurden nach Hinzufügung von 2 Grm. Schwefelsäure destillirt. Weder die ersten Tropfen des Destillats, noch die weiter abdestillirten 90 CC. Flüssigkeit gaben einige Färbung mit dem obengenannten Reagens.
- c. Es wurde 1 Grm. $(\text{NH}_4)\text{N}\Theta_3$, 1 Grm. Traubenzucker und $\frac{1}{2}$ Grm. Pepton in 300 CC. Wasser gelöst, diese Mischung mit 2 Grm. Schwefelsäure destillirt gab im Destillat keine Reaction auf salpetrige Säure.

Es geht also aus diesen Versuchen in Verbindung mit denjenigen von Gratama hervor, dass die behauptete Desoxydation der Nitrate nicht stattfindet. Sie zeigen also, dass man auch bei der Destillation mit Schwefelsäure keine Fehler durch obengenannte Reduction zu fürchten hat.

Die Resultate, erhalten bei der Destillation von $\text{KN}\Theta_2$ -Lösungen mit Schwefelsäure, findet man in den folgenden Tabellen.

C.

Versuch.	$\text{N}_2\Theta_3$ in 250 CC. Lösung.	$\text{N}_2\Theta_3$ in 125 CC. Destillat.	Verlust.	Verlust in Proc.
I.	0,981 Mllgr.	0,711 Mllgr.	0,270 Mllgr.	27,52 %
II.	6,271 <	3,532 <	2,739 <	43,45 <
III.	6,427 <	3,0017 <	3,425 <	53,20 <
IV.	6,676 <	3,640 <	3,036 <	45,47 <

D.

Versuch.	$\text{N}_2\Theta_3$ in 250 CC. Lösung.	$\text{N}_2\Theta_3$ in 150 CC. Destillat.	Verlust.	Verlust in Proc.
I.	0,3744 Mllgr.	0,3356 Mllgr.	0,0388 Mllgr.	10,33 %
II.	0,5855 <	0,5174 <	0,0681 <	11,63 <
III.	0,9328 <	0,8105 <	0,1123 <	12,04 <
IV.	2,8680 <	2,0076 <	0,8604 <	30,00 <
V.	5,1982 <	3,2423 <	1,9559 <	37,62 <
VI.	6,7505 <	3,2623 <	3,4882 <	51,67 <

Vergleicht man die Resultate dieser Untersuchung, so bemerkt man,

dass man bei der Destillation mit Essigsäure weniger Verlust hat, als bei der mit Schwefelsäure.

Man findet also:

Reihe A.	Versuch I.	Mit 0,981 Mlgr. N_2O_3	22,62 % Verlust.
< C.	< I.	< < < <	27,52 < <
< B.	< I.	< 0,3744 < <	7,85 < (Zu viel)
< D.	< I.	< < < <	10,33 < Verlust.
< B.	< II.	< 0,5855 < <	1,88 < <
< D.	< II.	< < < <	11,63 < <
< B.	< III.	< 0,9328 < <	7,93 < <
< D.	< III.	< < < <	12,04 < <
< B.	< V.	< 5,1982 < <	25,47 < <
< D.	< V.	< > < <	37,67 < <

Der Rückstand der Destillation gibt mit Jodzinkstärke und Schwefelsäure gewöhnlich keine oder nur äussert schwache Reaction. Man kann also diesen grossen Unterschied nicht dem Umstande zuschreiben, dass die Essigsäure besser fähig ist die salpetrige Säure aus ihren Verbindungen zu vertreiben, als die Schwefelsäure; ja a priori würde man erwarten, dass die Schwefelsäure dies besser könnte. Ich meine die wahrscheinlichste Ursache dieses Unterschiedes sei, dass bei der Destillation nicht allein die salpetrige Säure übergeht, sondern auch noch andere Stoffe, die von Kaliumhyperpermanganat oxydirt werden.

Hierbei zeigen sich zwei Möglichkeiten, entweder die Essigsäure selbst geht über und wird von $KMnO_4$ oxydirt oder die Verunreinigungen der käuflichen Essigsäure gehen mit über und werden oxydirt. Man würde also dann mehr Chamäleon-Lösung gebrauchen, als zur Oxydation der N_2O_3 nöthig ist.

Es wurde also untersucht 1) ob die Essigsäure bei der Destillation von solchen verdünnten Lösungen mit übergeht, 2) ob sie von Kaliumpermanganat oxydirt wird.

Ich setzte zu dem Zwecke zu 250 CC. Wasser $2\frac{1}{2}$ Gramm Essigsäure zu, und destillirte 150 CC. Flüssigkeit ab. Mit Hilfe einer titrirten Natronlauge wurde nachgewiesen, dass wirklich Essigsäure überdestillirt, aber dass das Destillat viel weniger Essigsäure enthält als die ursprüngliche Flüssigkeit. Das Verhältniss der Concentration des Destillats zu der der ursprünglichen Lösung war 0,74 : 1.

Es wurden nun 250 CC. derselben verdünnten Lösung abdestillirt und 150 CC. Destillat mit $\frac{1}{100}$ Normal-Chamäleon-Lösung oxydirt; es

zeigte sich, dass 0,9 CC. mehr hinzugefügt waren, als bei dem Control-Versuch mit destillirtem Wasser und Eisenammonsulfat.

Einige weitere Versuche mit mehr concentrirten Lösungen von Essigsäure (ich wandte immer das käuflich reine Acidum aceticum glaciale der Apotheken an) zeigten, dass immer ein wenig der Chamäleon-Lösung von dieser Säure entfärbt wird.

Nach vielen Angaben *) wird die Essigsäure selbst von $KMnO_4$ nicht oxydirt, ja es beruht sogar eine Methode darauf zur Bestimmung von Methylalkohol in Aethylalkohol: indem man beide Alkohole in die übereinstimmende Säure umwandelt und dann in der Lösung der Natronsalze die Ameisensäure mit Chamäleon-Lösung bestimmt **). Die Vermuthung lag also nahe, dass die angewandte Essigsäure verunreinigt sei durch leicht oxydirbare Stoffe.

Ich untersuchte darum die Essigsäure auf schwefelige Säure, Zucker, Aldehyd und empyreumatische Stoffe.

Die drei ersten Stoffe zeigten sich vollkommen abwesend. Bei dem gewöhnlichen Versuch auf Empyreuma, nämlich Uebersättigen mit Natroncarbonat und Kochen, konnte ich den Geruch nach Empyreuma nicht bemerken. Ich fand aber, dass die Essigsäure einen flüchtigen Stoff enthielt, der eine alkalische Kupferlösung stark reducirte. Ich hielt diesen Stoff für Empyreuma, und versuchte darum nach Anleitung einer Angabe Wittstein's ***) die Essigsäure davon zu reinigen, indem ich sie mit thierischer Kohle schüttelte, filtrirte und destillirte.

Dieser Versuch gelang mir ausgezeichnet. Die so gereinigte Essigsäure reducirte selbst nach langem Kochen die alkalische Kupferlösung durchaus nicht, aber sie entfärbte noch Chamäleon-Lösung, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur der Flüssigkeit war. Dies zeigten die folgenden Versuche:

- a. 3 CC. gereinigte Essigsäure wurden mit 100 CC. Wasser und 5 CC. Schwefelsäure (1 : 3) gemischt. Zu der Mischung setzte ich soviel Chamäleon-Lösung, dass die Flüssigkeit ganz roth gefärbt

*) So u. a. E. Merck. Ref. in dieser Zeitschrift **12**, 332. H. Hager. Commentar z. Pharmac. Germanica **1**, 30. E. Wolff und B. Hirsch. Die Prüfung der Arzneimittel S. 174 u. S. 206.

**) Siehe hierüber J. W. Gunning. „Scheikundige Bydragen“. bl. 85. enz.

***) G. C. Wittstein. Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer Präparate. 4. Aufl. S. 11.

war; nach einigen Minuten wurde mit Eisenammonsulfat zurück titirt; die Temperatur der Flüssigkeit war 12° C.

Ich gebrauchte hierbei 1,7 CC. Chamäleon-Lösung mehr als beim Control-Versuch mit reinem Wasser. Die 1,7 CC. Chamäleon-Lösung wurden also gebraucht zur Oxydation der Säure.

b. Derselbe Versuch wurde mit denselben Quantitäten wiederholt bei einer Temperatur von 35 à 37° C. Ich gebrauchte hier 2,8 CC. Chamäleon-Lösung mehr als beim Control-Versuch.

c. Ich wiederholte nun diesen Versuch bei einer Temperatur von 70° C. und gebrauchte dabei 4,5 CC. Kaliumpermanganat-Lösung mehr.

Ich fand nun, dass die Menge der Chamäleon-Lösung, welche zur Oxydation der Säure gebraucht wird, nicht allein abhängig ist von der Temperatur, sondern auch von der Zeit, nach welcher zurücktitirt wird, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

d. Dieselbe Mischung wie in a wurde mit einer abgemessenen Menge Chamäleon-Lösung stark roth gefärbt. Sie blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen; darnach bestimmte ich die Menge K Mn O_4 , welche reducirt war. Es zeigte sich, dass 9,75 CC. von der Permanganat-Lösung gebraucht waren.

Also wie aus Vergleichung mit Versuch a hervorgeht, 8 CC. mehr, als wenn direct zurücktitirt war.

Ich wies aber folgender Weise nach, dass die chemisch reine Essigsäure von Kaliumhyperpermanganat-Lösung nicht oxydirt wird. Käufliches *Acetas plumbicus depuratus* wurde dreimal umkrystallisirt; die gesammelten Krystalle wurden gelöst in heissem Wasser und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden hatte, wurde die obenstehende Flüssigkeit abgegossen. Aus zwei Bestimmungen, wobei ± 3 Grm. Essigsäure auf 100 CC. Wasser genommen waren, geht hervor, dass die reine Essigsäure keine Spur K Mn O_4 reducirt.

Ich hätte mich bei diesen Angaben kürzer fassen können, wenn ich nicht gerade die Absicht gehabt hätte, zu beweisen, wie schwierig es ist, die Essigsäure von den reducirenden Stoffen (*Empyreuma*?) vollkommen zu reinigen.

Da nun Fischer gar nicht spricht von einem möglichen Fehler durch Destillation mit Essigsäure und auch gar nicht angibt, dass er chemisch reine Essigsäure angewandt hat, scheint es mir doch, dass seine

besseren Resultate dem Gebrauch der gewöhnlichen, (d. h. Emphyreuma haltigen) Essigsäure zugeschrieben werden müssen.

Wenn man die angegebenen Tabellen A, B, C und D vergleicht, so sieht man, dass der Verlust an salpetriger Säure ganz gross wird, besonders bei irgendwie grösseren Mengen derselben in der ursprünglichen Flüssigkeit.

Wie oben gesagt, kann man in der bei der Destillation zurückbleibenden Flüssigkeit keine oder nur eine äussert schwache Reaction mit Jodzinkstärke und Schwefelsäure erhalten.

Es lag nun auf der Hand zu untersuchen, in welchen Körper die salpetrige Säure, die in der Retorte zurückgeblieben war, verwandelt sei. Es war am wahrscheinlichsten, dass die salpetrige Säure in Salpetersäure verändert war. Diese Vermuthung entspricht auch, wie aus dem Folgenden hervorgeht, der Wahrheit.

a. 250 CC. $\text{KN}\Theta_2$ -Lösung mit 6,676 Mllgr. $\text{N}_2\Theta_3$ wurden mit verdünnter Schwefelsäure destillirt; ich fand in 125 CC. 3,64 Mllgr. $\text{N}_2\Theta_3$. In der Retorte waren also zurückgeblieben 3,036 Mllgr. $\text{N}_2\Theta_3$. Der Rückstand der Destillation wurde in drei Portionen getheilt:

1. 50 CC. gaben mit Jodzinkstärke und Schwefelsäure nach einer Stunde noch keine Reaction.
 2. 50 CC. wurden mit $\text{KH}\Theta$ neutralisirt und auf einem Wasserbade eingengt zu 2 à 3 CC. Diese concentrirte Flüssigkeit gab die bekannte Reaction auf Salpetersäure mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ und Schwefelsäure, mit Brucin und mit Narcotin in Schwefelsäure.
 3. 25. CC. gemischt mit 50 CC. conc. Schwefelsäure entfärbten 13 CC. einer verdünnten nicht titrirten Indigo-Lösung.
- b. Bei diesem zweiten Versuche gebrauchte ich eine titrirte Indigo-Lösung (3,2 CC. Indigo-Lösung = 1 Mllgr. $\text{N}_2\Theta_5$).

Es wurden von einer Mischung von 250 CC. $\text{KN}\Theta_2$ -Lösung, mit 6,427 Mllgr. $\text{N}_2\Theta_3$ und verdünnter Schwefelsäure 125 CC. abdestillirt. Dieses Destillat enthielt 3,0017 Mllgr. $\text{N}_2\Theta_3$. Ein Theil des Rückstandes wurde gebraucht zur Bestimmung der $\text{N}_2\Theta_3$ die zurückgeblieben war; es zeigte sich, dass die 125 CC. 0,5474 Mllgr. $\text{N}_2\Theta_3$ enthielten. Es waren also $6,427 - 3,549 = 2,878$ Mllgr. salpetrige Säure verwandelt in Salpetersäure.

Bei der Bestimmung der Salpetersäure mit Indigo-Lösung fand ich 2,95 Milgr. N_2O_5 , also eine Menge, die nur wenig abwich von der theoretischen Quantität.

Bei der Anwendung der Destillationsmethode von Fresenius kann eine Verwechselung mit Wasserstoffperoxyd nicht leicht stattfinden, wie aus den folgenden Versuchen a und b hervorgeht. Ich fand dabei, dass bei der Destillation verdünnter wässriger Lösungen dieses Stoffes wohl eine kleine Menge H_2O_2 in das Destillat übergeht, dass aber die grösste Quantität in der Retorte zurückbleibt.

Ich benutzte bei diesen Bestimmungen des Wasserstoffperoxyds eine Chamäleon-Lösung und eine $\frac{1}{100}$ normale Eisenammonsulfat-Lösung (10 CC. Chamäleon-Lösung = 10,4 Eisenammonsulfat-Lösung). Ich destillirte die verdünnte Wasserstoffperoxyd-Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Wie in der zurückgebliebenen Flüssigkeit, so wurde auch im Destillat die Menge H_2O_2 mit $KMnO_4$ bestimmt.

a. 250 CC. einer verdünnten Lösung des Wasserstoffperoxyds entfärbten 26,4 CC. Chamäleon-Lösung.

250 CC. dieser Lösung wurden mit einigen Tropfen Schwefelsäure schwach sauer gemacht und destillirt. 125 CC. Destillat entfärbten 1,1 CC. $KMnO_4$ -Lösung. Die rückständigen 125 CC. Flüssigkeit entfärbten 23,3 CC.

b. 250 CC. einer mehr verdünnten Lösung des Wasserstoffperoxyds entfärbten 8,3 CC. der Permanganat-Lösung.

125 CC. Destillat entfärbten 0,6 CC.

125 CC. rückständige Flüssigkeit entfärbten 7,5 CC. Chamäleon-Lösung.

Aus diesen Versuchen folgt also, dass das Wasserstoffperoxyd in solchen verdünnten Lösungen, die mit Schwefelsäure angesäuert sind, selbst durch langes Kochen nicht zersetzt wird, und dass es also möglich ist, verdünnte Lösungen des Wasserstoffperoxyds durch Kochen zu concentriren.

Fassen wir kurz die Resultate des sub B Mitgetheilten zusammen:

1. Es ist unmöglich eine Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure mit der Destillationsmethode von Fresenius zu verbinden, wie es Fischer vorgeschlagen hat.
2. Die käufliche reine Essigsäure enthält immer Stoffe, die bei der Destillation mit übergehen und von Kaliumhyperpermanganat-Lösung oxydirt werden; sie ist also nicht anwendbar bei Destillations-Ver-

- suchen, wobei man die Absicht hat, die Menge der salpetrigen Säure nach Kubel zu bestimmen.
3. Die von Kämmerer behauptete Reduction der Nitrate ist gar kein Grund um bei der Destillation von verdünnten N_2O_3 -Lösungen die Essigsäure anstatt der Schwefelsäure zu gebrauchen.
 4. Die Menge salpetrige Säure, welche bei der Destillation nicht mit übergeht, wird ganz oder wenigstens zum grössten Theile in Salpetersäure umgewandelt.

Gröningen, im Februar 1875.

Ueber die quantitative Bestimmung des Tellurs durch Trauben- und Invert-Zucker.

Von

Lad. Kastner.

Jedermann, der es einmal mit einem Tellurerze zu thun gehabt hat, wird es wohl nicht so leicht vergessen, welche Schwierigkeiten ihm die präzise Bestimmung des Tellurs bereitet hat. Denn einestheils ist die Scheidung des Tellurs von anderen Stoffen und die Reducirung der Tellur- und tellurigen Säure durch die schweflige Säure nach der jetzigen Methode eine äusserst zeitraubende, andertheils auch eine schwierige und unangenehme Arbeit, und dies auch in dem Falle, wenn man von dem schwefligsauren Natron Gebrauch machen will. Diese Schwierigkeiten treten insbesondere dann zu Tage, wenn man die Tellursäure durch schweflige Säure reduciren soll, ja sie werden noch gesteigert in dem Falle, wenn etwa noch Salpetersäure im Spiele ist. Dazu kommt noch, dass sich in der Lösung oft Stoffe (insbesondere Säuren) vorfinden, welche die Oxydation des Tellurs unterstützen. Und wenn auch alle diese Schwierigkeiten glücklich überwunden sind, so erwartet den Analytiker noch eine nicht geringere — es ist die endgiltige Abwägung. Dass jedermann bei präziser Bestimmung einer Austrocknung und Abwägung des Filters auszuweichen sucht, ist bekannt. Denn wie sehr der Grad der Austrocknung und die Temperatur auf das Gewicht des Filters einwirkt und die Endresultate alterirt, das zeigte sich mir bei dem Arbeiten mit Tellur auf eine eclatante Weise, obwohl ich auf diesen Umstand schon