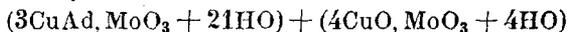


es kommen hier auf 5 Atom Basis gleichfalls 1 At. MoO_3 ; ich möchte jedoch die Formel

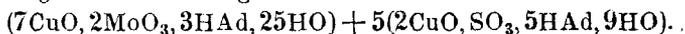


vorziehen *).

Versetzt man eine Lösung von molybdänsaurem Natron mit Kupfervitriol, dann mit Ammoniak, dann mit Alkohol, so fällt ein krystallinisches, viel dunkleres Pulver nieder, das sich jedoch wie das vorhergehende verhält, aber auch Schwefelsäure enthält. Es gab bei der Analyse

CuO	33
MoO ₃	7
HAd	14
(HAd, HO, SO ₃)	27

und giebt annäherungsweise



Das erste Glied ist das vorhergehende molybdänsaure Kupferoxyd-Ammoniak, das zweite die Verbindung $2\text{CuOSO}_3 + 5\text{HAd}$, bisher nur in wasserfreiem Zustande und in Auflösung bekannt. Indessen ist eher anzunehmen, dass das Ganze ein Gemenge beider Verbindungen ist.

LIII.

Bestimmung der Salpetersäure auf maass-analytischem Wege.

Von

Carl Daniel Braun.

Pelouze wandte zuerst die Einwirkung freier Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze zur Bestimmung dieser Säure an (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIV, 400). Wie bekannt, verfährt man dabei auf die Weise, dass man eine abge-

*) Aus demselben Grunde, aus welchem ich die Kobalt-Ammoniakverbindungen z. B.: $\text{Co}_2\text{O}_3, 4\text{NH}_3, 2\text{NO}_3, 4\text{HO}$ als $\text{Co}_2\text{Ad}_2\text{NO}_3, \text{HAdHO, NO}_3, 6\text{HO}$ schreibe.

wogene Menge Eisen in eine Oxydulsalzlösung verwandelt und alsdann das salpetersaure Salz darauf einwirken lässt. Das in der Lösung noch nicht in Oxyd überführte Eisen misst man darauf mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali. Die hierdurch gefundene Menge Eisen subtrahirt man von der angewandten und die Differenz repräsentirt alsdann den durch Salpetersäure in Oxyd überführten Theil des Eisens. Da $6\text{Fe} = \text{NO}_5$ entsprechen, so erfährt man durch einfache Rechnung die Menge Salpetersäure.

Abel und Bloxam (dies. Journ. LXIX, 262), Fr. Mohr (Lehrb. der Titrimethode, I, p. 216), Fresenius (Quantitat. Analyse, Aufl. 4. 1858. p. 366) finden diese Art der Salpetersäurebestimmung nicht genau, indem das dabei auftretende Stickoxydgas, wegen seiner leichten Aufnahme von Sauerstoff, störend einwirkt. Ist dasselbe nicht völlig ausgetrieben, so wirkt es neben Eisenoxydul auch reducirend auf übermangansaures Kali ein und man findet daher zu wenig Salpetersäure.

Die Methode nun, die ich zur Bestimmung der Salpetersäure und vorzüglich für die salpetersauren Alkalisalze gebrauche, beruht wie die Pelouze'sche auf der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze. Hier wird jedoch die durch Salpetersäure oxydirte Menge Eisen gemessen und die Eigenschaft des Eisenchlorids durch Jodkalium in Eisenchlorür reducirt zu werden, wobei gleichzeitig Jod isolirt wird, benutzt, um aus der ausgeschiedenen Jodmenge das Eisen und somit auch die Salpetersäure zu bestimmen. Fr. Mohr hat bekanntlich auf dieses von Duflos beobachtete Verhalten des Eisenchlorids zu Jodkalium eine schöne Bestimmung des Eisens gegründet (Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. III. Jahrg. pag. 7).

Zur Bestimmung des in Freiheit gesetzten Jods benutze ich, wie es Schwarz schon vor Jahren gethan (Anleitung zur Maassanalyse, 2. Aufl. 1853. p. 117) und seitdem vielfach benutzt wird: das unterschwelligsaure Natron. Gewiss ein äusserst schätzbarer Körper für die Bestimmung des freien Jods! In Bezug auf die damit zu

erlangende Genauigkeit lässt es nichts zu wünschen übrig (vergl. Fr. Mohr, Lehrb. der Titrimethode. I. p. 385). Von Maassflüssigkeiten hat man daher keine anderen nöthig als eben die des unterschwefligsauren Natrons. Betrachten wir nun zuerst die:

Titrirung der unterschwefligsauren Natronlösung.

Eine Normallösung von NaOS_2O_2 kann man sich wohl durch Auflösen von 24,8 Grm. des krystallisirten reinen Salzes in 1000 C.C. Wasser bereiten. 100 C.C. dieser Lösung entsprechen alsdann [da $2(\text{NaOS}_2\text{O}_2 + 5\text{HO}) + \text{J} = \text{NaOS}_4\text{O}_5 + \text{NaJ} + 10\text{HO}$] 1,2688 Grm. Jod oder = 0,18 Grm. wasserfreier Salpetersäure; oder 1 C.C. = 0,012688 Grm. Jod = 0,0018 NO_5 (vergl. weiter unten).

Um jedoch ganz sicher zu gehen, bereitete ich mir eine empirische Lösung von unterschwefligsaurem Natron, und zwar auf die Weise, dass ich eine genau abgewogene Menge Eisen zu Chlorid löste, Jodkalium hinzub brachte und auf die ausgeschiedene Jodmenge die Lösung titrirte. Die Einzelheiten dieser Titrirung sind folgende:

0,5 Grm. blanker Clavierdraht wurde in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali in Chlorid verwandelt. Es ist hierbei natürlich durchaus nöthig, dass alles nicht oxydirende überschüssige Chlor durch Kochen entfernt wird. Der Geruch und ein feuchtes Streifchen von Jodkaliumstärkepapier (das nicht mehr gebläut werden darf) lassen die Abwesenheit des Chlors leicht erkennen. — Die erhaltene Eisenchloridlösung wurde auf $\frac{1}{4}$ Liter = 250 C.C. verdünnt. 25 C.C. pipettirt und mit Jodkaliumlösung versetzt. Die Ausscheidung des Jods erfolgt schon in der Kälte, eine mässige Erhitzung auf dem Wasserbade ist zur vollständigen Reduction des Eisenchlorids jedoch erforderlich. Zu der erkalteten Lösung, die mit etwas Stärkekleister versetzt war, wurde jetzt tropfenweise von einer unterschwefligsauren Natronlösung gegeben, die 12—13 Gr. des Salzes in 500 C.C. enthielt. Ich wiederholte diesen Versuch vier Mal und mit verschiedenen Mengen Eisenlösung. Dabei wurden verbraucht:

Auf 25 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge KJ 9,15 C.C.

Auf 25 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge KJ 9,35 C.C.

Auf 50 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge 18,60 C.C.

Auf 50 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge KJ 18,65 C.C.

Auf 100 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge KJ 37,30 C.C.

Im Mittel auf 50 C.C. der Eisenchloridlösung, worin 0,1 Grm. Fe enthalten sind, = 18,62 C.C. NaOS_2O_2 Lösung. Da jedoch der Clavierdraht kein chemisch reines Eisen ist, sondern 0,3 p.C. fremde Bestandtheile wie Kohlenstoff u. s. w. durchschnittlich enthält, so wurde zur Erlangung möglicher Genauigkeit 0,1 noch mit 0,987 multiplicirt (vergl. Fresenius, quantitative Analyse, 4. Aufl., p. 211). 18,62 C.C. dieser unterschwefligsauren Natronlösung repräsentiren daher 0,0997 Grm. Eisen. Nach der Formel $6\text{FeCl} + 3\text{HCl} + \text{NO}_5 = 3\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 3\text{HO} + \text{NO}_2$ sind aber je 6Fe äquivalent NO_5 oder 1 Aeq. Fe = $\frac{1}{6}$ Aeq. Salpetersäureanhydrid; mithin repräsentiren 18,62 C.C. der NaOS_2O_2 Lösung = 0,03205 NO_5 oder 1 C.C. = 0,001722 Grm. NO_5 . Nach Feststellung der unterschwefligsauren Natronlösung bestimmte ich die Salpetersäure und zwar im Kalisalpeter. Es wurde eine Eisenchlorürlösung bereitet, der abgewogene Salpeter hinzugegeben, das Stickoxyd weggekocht, durch Jodkalium das gebildete Eisenchlorid reducirt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron weggenommen. Statt 100 p.C., die ich hätte finden sollen, gab die Bestimmung 101,5. Die Methode hätte demnach vor der von Pelouze keinen Vorzug. Während diese zu niedrige Resultate giebt, lieferte jene zu hohe. Hier musste also auch wieder ein störendes Agens vorhanden sein und in der That, das noch nicht völlig ausgetriebene Stickoxyd hatte Jod isolirt; es ist diess ja eine bekannte Eigenschaft des Gases.

In den weiteren Versuchen nun, bediente ich mich mit gutem Erfolg des folgenden Verfahrens:

0,36 Grm. Clavierdraht wurde in concentrirter im Ueberschusse zugesetzter Salzsäure, unter Zusatz von zweifach-kohlensaurem Natron zur raschen Austreibung der Luft, in einem langhalsigen Kolben gelöst. Der Kolben wurde mit einem Kork, worin ein rechtwinklig gebogenes Röhrchen eingepasst, verschlossen. Nach gebildetem Eisenchlorür wurden 0,2 Grm. chemisch reines bei 100° getrocknetes salpetersaures Kali hinzugegeben und ein neuer Kork eingepasst, in welchem zwei Röhrchen luftdicht eingedreht waren. Die eine rechtwinklig gebogen (die Gasleitungsröhre) wurde mit einem Liebig'schen Kugelapparat, worin etwas Wasser zum Abschluss der Luft, in Verbindung gesetzt. Die zweite Uförmig gebogene geht bis auf das Niveau der Flüssigkeit im Kolben. Der ausserhalb des Kolbens aufwärts steigende Theil der Röhre hat eine angeblasene Kugel, die in ein Röhrchen endet, welches mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen wird. (Statt dieser Röhre kann man sich wohl auch einer Pipette bedienen.) Die Kugel von 30—40 C.C. Capacität wird mit einer gesättigten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron gefüllt und gleich beim Beginne der Erhitzung einige C.C. in den Kolben hinabgeblasen. Der Quetschhahn wird jetzt wieder geschlossen, und nachdem alles Stickoxyd entwichen, die Flüssigkeit die braungelbe Farbe des Eisenchlorids angenommen, noch einige weitere C.C. des $\text{NaO}, 2\text{CO}_2$ hinzufliessen lassen. Nachdem der Apparat erkaltet und die Atmosphäre des Kolbens auf Jodkaliumstärkepapier nicht mehr reagirt, wird das Jodkalium hinzugesetzt und im Wasserbade mässig erwärmt, alsdann nach Zusatz von 1—2 C.C. Stärkelösung das Jod mit unterschwefligsaurem Natron weggenommen.

Ich verbrauchte für 0,2 Grm. $\text{KONO}_3 = 62,25$ C.C. unterschwefligsaures Natron. In den angewandten 0,2 Grm. KONO_3 sind somit $62,25 \times 0,001722 = 0,1072$ Grm. NO_3 enthalten. Der Berechnung nach müssten es 0,1067 sein. Bei einem zweiten Versuche verbrauchte ich auf dieselbe Quantität Salpeter 61,5 C.C., welche einen Gehalt von 0,1059 Grm. NO_3 zeigen. Nimmt man aus beiden Ver-

suchen das Mittel, so erhält man **0,1065**, eine Zahl, die mit **0,1067** fast ganz stimmt.

Folgende Tabelle zeigt nun die Resultate aus fünf Versuchen.

Bei 100 ^o getrockn. Grm.	Angewandte Menge des salpetersaur. Kalıs.	Anzahl der verbraucht- ten C. G. NO ₃ O ₂ io- sungs.	Die in der abgewo- genen Menge KONO ₃ enthaltenen Salpeter- säure.		Der Gehalt des salpeters. Kalıs in Procenten ausgedrückt.	
			Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
0,2	61,50		0,1067	0,1059	53,36	52,95
0,2	62,00		0,1067	0,1068	53,36	53,40
0,2	62,10		0,1067	0,1069	53,36	53,45
0,2	62,20		0,1067	0,1071	53,36	53,55
0,2	62,25		0,1067	0,1072	53,36	53,60
			Im Mittel 0,1068		Im Mittel 53,39	

Die Methode liefert somit sehr befriedigende Resultate. Bei der Ansführung derselben mache ich, um möglichst genaue Resultate zu erzielen, auf folgende Punkte noch besonders aufmerksam:

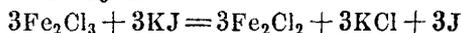
1) Genaue Feststellung der unterschwefligsauren Natronflüssigkeit. Dieselbe wird am sichersten auf angegebene Weise auf Salpetersäure titrirt. — Bei dem Titriren des Jods mit unterschwefligsaurem Natron habe ich für zweckmässig gefunden erst dann Stärkelösung hinzu zu setzen, wenn der grösste Theil des Jods bereits gelöst ist, d. i., wenn die Lösung nur noch eine dunkelweingelbe Farbe zeigt. Fügte ich gleich anfangs Stärkelösung hinzu, so wurde das Amylum so intensiv gefärbt oder vielmehr es bildete sich so viel Jodamylum, dass dasselbe etwas schwierig von dem unterschwefligsauren Natron zersetzt wurde. Ich verbrauchte wenigstens immer **0,5—1 C.C.** mehr als auf die vorige Weise.

2) Das Jodkalium muss ein reines sein, frei von jodsaurem Kali. Seine Lösung darf auf Zusatz von reiner Salzsäure und Stärkelösung keine Jodreaction zeigen.

3) Die Eisenlösung muss einige Zeit lang erhitzt werden, nach Zusatz des salpetersauren Salzes; anfangs mässig im Wasserbade, gegen das Ende einige Minuten

lang stärker und zwar unter Anwendung des angegebenen Apparates. Statt sich Clavierdraht abzuwiegen kann man bequemer eine abgewogene Menge des Mohr'schen Eisenammoniumvitriols ($\text{FeO}, \text{NH}_4\text{O}2\text{SO}_3 + 6\text{HO}$) anwenden. 0,7 Grm. desselben entsprechen 0,1 Grm. Fe. Man wiegt sich jedoch nur so viel ab oder ein wenig mehr, als die Salpetersäure des Salpeters, wenn letzterer chemisch rein wäre, Eisenoxydul in Oxyd überführen würde. Ferner Anwendung von concentrirter Salzsäure im Ueberschuss, da diese ja auch etwas zweifach-kohlensaures Natron zu zersetzen hat. Um zu wissen wie viel Jodkalium man für die abgewogene Menge des salpetersauren Salzes nöthig hat, kann man nach der Formel

$3\text{Fe}_2\text{Cl}_2 + 4\text{HCl} + \text{MONO}_5 = 3\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{MCl} + 4\text{HO} + \text{NO}_2$
bestimmen. 6 Aeq. Fe sind in diesem Falle gleichwerthig mit 1 Aeq. MONO_5 und nach der Formel



auch mit 3KJ. Somit sind also auch auf 1 Aeq. $\text{MONO}_5 = 3$ Aeq. KJ anzuwenden.

Folgende kleine Tabelle zeigt die für 0,1—0,5 Grm. Kali- oder Natronsalpeter nöthige Menge Jodkalium.

Kalisalpeter	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Jodkalium	0,45	0,90	1,35	1,70	2,25
Natronsalpeter	0,084	0,168	0,252	0,336	0,420
Natronsalpeter	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Jodkalium	0,59	1,18	1,77	2,36	2,95
Kalisalpeter	0,119	0,238	0,357	0,476	0,595

Man giebt das Jodkalium in wenig Wasser gelöst zu dem Eisenchlorid oder man löst sich 45 Grm. KJ in 500 C.C. Wasser. Für je 0,1 Grm. KONO_5 hat man alsdann 5 C.C. dieser Lösung hinzuzufügen oder für 0,1 Grm. (= 0,119 KONO_5) NaONO_5 circa 7 C.C.

Bei aufmerksamen, sorgfältigen Arbeiten erhält man, wie die Versuche zeigen, recht befriedigende Resultate. Das unterschwefligsaure Natron ist jetzt so leicht rein und billig im Handel zu beziehen, und die Beständigkeit seiner Lösung von Mohr constatirt (Lehrbuch der Titrir-methode, I, p. 383).