

**Ueber das Vorkommen von Salpetersäure in  
der käuflichen Schwefelsäure, und ein Ver-  
fahren, sie davon zu befreien;**

**von Hrn. *Barruel*<sup>1)</sup>**

---

Hr. Barruel war öfter von Färbern um Rath gefragt worden, warum häufig die Schwefelsäure mehrerer Fabrikanten bei der Auflösung des Indiga zur Sächsischblaufärberei statt einer blauen Lösung eine grünlich blaue liefere. Schon früher hatte derselbe gefunden, dass es mit mancher Schwefelsäure unmöglich ist, eine reine, chlorfreie Salzsäure zu erhalten, eine Beobachtung, welcher jeder Practiker beipflichten wird. Eigens angestellte Versuche zeigten, dass die Verunreinigung in der Schwefelsäure und nicht im Rochsalz liege. Zuerst vermuthete er, dass die Salpetersäure, welche sich während der Schwefelsäurebereitung bildet, derselben durch Concentration in Blei- und Platinagefässen nicht entzogen werden könne, und dass die Salpetersäure auf den Indigo und die Salzsäure wirke; er gab jedoch diese Ansicht wieder auf, weil früher vollkommen reine Schwefelsäure im Handel war, welche dem Eisenvitriol nur das Krystallwasser entzog, ohne ihn im Mindesten rosenroth zu färben.

Er verschaffte sich zu diesem Zwecke Schwefelsäure von verschiedenen Fabriken und prüfte sie nach Des-

---

<sup>1)</sup> Auf diese Versuche des Hrn. Barruel ist bereits in dem interessanten Aufsätze des Hrn. Prof. Wackenroder (*Annal. der Pharm.* XVIII. S. 482) Rücksicht genommen.

hassius Verfahren auf einen Salpetersäure-Gehalt. Dieses Verfahren besteht darin, krystallisirten Eisenvitriol im gepulverten Zustande in die Schwefelsäure zu werfen; je nach dem Salpetersäure-Gehalt derselben wird die Flüssigkeit schön purpurroth oder weinroth.

Alle von Hrn. Barruel untersuchten Schwefelsäuren enthielten merkliche Spuren von Salpetersäure; einige enthielten davon so viel, dass sie nicht wohl von der bei der Schwefelsäure-Bereitung sich bildenden kleinen Quantität herrühren konnte; er erfuhr später, dass einige Fabrikanten geradezu Salpetersäure in die Bleikammern schütten, um den Process darin zu beschleunigen, oder eine reichlichere Ausbeute zu erhalten.

Es ist in mancher Hinsicht von grosser Wichtigkeit mit Sicherheit ermitteln zu können, ob eine Schwefelsäure wirklich Salpetersäure oder eine andere stickstoffhaltige Säure enthält; in diesem letztern Falle kann sie der Färber nicht zur Auflösung des Indigs gebrauchen, und die Platingefässe, worin solche Säure concentrirt wird, verlieren sehr schnell, zum grossen Nachtheile des Schwefelsäure-Fabrikanten, an Werth; der Chemiker ist nicht im Stande, mit einer solchen Säure reine Salzsäure darzustellen (oder reines Wasserstoffgas wegen Beimengung von Stickoxydulgas).

Selbst nach dem vorsichtigsten Destilliren bleibt die Säure noch salpetersäurehaltig.

Die Versuche, die der Verfasser mit der käuflichen Schwefelsäure angestellt hat, sind nun folgende:

Er brachte in eine gläserne Retorte acht Unzen käuflicher Schwefelsäure, zugleich einige Platinspäne um das Kochen zu erleichtern, und schritt nun zur Destillation, in dem das Destillat in verschiedene kleine Portionen fractionirt wurde.

Das erste Destillat, welches zwei Unzen wog, enthielt nur sehr wenig Salpetersäure; das zweite, welches 5 Unzen wog, enthielt mehr Salpetersäure, als das vorangehende, und das dritte, welches zwei und eine halbe Unze wog, enthielt wieder mehr als das zweite. Man bemerkte zugleich, dass die Platinspäne ihren Glanz verloren hatten; sie waren mattweiss und zerfressen, während die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hatte. Diese Färbung rührte von aufgelöstem Platin her, und der Rückstand enthielt auch verhältnissmässig die grösste Menge Salpetersäure.

Es war nun sehr wahrscheinlich, dass die Salpetersäure der Schwefelsäure nicht nur beigemischt, sondern sogar chemisch mit ihr verbunden sey und es stellte sich von selbst die Frage auf, ob eine solche Salpetersäure wirklich Platin auflöse. Eine hinreichende Quantität wurde zu diesen Versuchen mit Glasstücken destillirt, um die Metallsalze, welche sie gewöhnlich enthält, abzusondern.

#### Erster Versuch.

Vier Unzen dieser Säure wurden in einer gläsernen Retorte mit einer gewogenen Menge von Platinspänen destillirt.

Das erste Product der Destillation, welches 7 Drachmen wog und 58° Baumé zeigte, wurde kaum durch Eisenvitriol geröthet.

Das zweite Product der Destillation, welches 1½ Unzen betrug und 65½° Baumé zeigte, enthielt mehr Salpetersäure als das erste.

Das dritte Destillat, welches 1 Unze und  $\frac{1}{2}$  Drachme betrug, enthielt wieder bedeutend mehr Salpetersäure als das zweite.

Das vierte Destillat, welches  $2\frac{1}{2}$  Drachmen betrug, und 66° Baumé zeigte, enthielt ebenfalls viel Salpetersäure.

In der Retorte blieben ungefähr 2 Drachmen einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit, welche offenbar am meisten Salpetersäure enthielt, und die Eigenschaften einer Platinlösung besass.

Es ist auffallend, dass die Salpetersäure bei einer Temperatur von 310°C (248° R.) mit der Schwefelsäure in Verbindung bleibt, und dass die Dichtigkeit der Schwefelsäure durch einen Gehalt von Salpetersäure nicht vermindert wird, denn der Versuch zeigte, dass die am stärksten damit verunreinigte Säure sogar die grösste Dichtigkeit besass. Es geht ferner daraus hervor, dass die in den meisten Lehrbüchern gegebene Vorschrift, die bei der Destillation der Schwefelsäure zuerst übergelassenen Portionen, als mit Salpetersäure verunreinigt, wegzunehmen, sich mehr auf eine vorgefasste Meinung, als auf eine wirkliche Erfahrung gründet.

Die in der Retorte befindlichen Platinspäne wurden gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Platin hatte 0,218 Gramm an Gewicht verloren; es geht daraus mit Bestimmtheit hervor, dass eine solche Säure wie Königswasser wirkt, und man sieht leicht ein, dass die Platinapparate, deren man sich in den Schwefelsäurefabriken zur Concentration bedient, bei jahrelangem Gebrauche täglich an Gewicht verlieren müssen. Die Schwefelsäure, welche zum ersten Versuche gedient hatte, enthielt noch Salpetersäure genug, um bei einer erneuten Destillation wiederum Platin auflösen zu können.

In der That ist man auch durch Erfahrung belehrt, in vielen Fabriken wieder zu der Concentration der Schwefelsäure in Glasgefässen zurückgekehrt.

#### Zweiter Versuch.

Es handelte sich nun darum, ein Verfahren aufzufinden, wodurch der Schwefelsäure ihr ganzer Gehalt an Salpetersäure entzogen werden konnte. Durch Erhitzen mit Kohle kann diess nicht geschehen, weil diese Substanz schon bei einer so niedrigen Temperatur wirkt, dass sie die Verbindung der Schwefelsäure mit der Salpetersäure nicht zerstören kann. Wenn aber die unreine Säure mit Schwefel bei einer Temperatur von 150 bis 200° C. 2 bis 3 Stunden digerirt wird, so erreicht man seinen Zweck vollständig.

Bei dieser Operation schmilzt der Schwefel und die Flüssigkeit nimmt eine bräunliche Farbe an, nach Verlauf der angegebenen Zeit riecht sie wieder merklich nach schwefliger Säure; beim Erkalten behielt die Säure ihre bräunliche Farbe. Sie wurde nun in einer Retorte mit Platinspänen der Destillation unterworfen, und die erhaltenen Destillate in kleinen Portionen abgenommen. Weder das letzte Destillat, noch die in der Retorte zurückbleibende Säure zeigte die geringste Spur von Salpetersäure, indem sie mit Eisenvitriol durchaus keine Färbung hervorbrachte.

Es war nun noch von Interesse zu versuchen, ob der Schwefel durch bloße Digestion in der Wärme die Salpetersäure zersetze, und man der Destillation entbehren könne, welche in Fabriken nicht ausführbar ist. Zwei Unzen Schwefelsäure mit 3 Grammen (48 Gran) Schwefel zwei und eine halbe Stunde lang bei 150 bis

200° C. in Berührung, enthielten nach dem Erkalten nicht mehr die geringste Spur von Salpetersäure. (Ob auch die bräunliche Färbung verschwunden oder gar nicht eingetreten ist ?)

Die Schwefelsäurefabrikanten können also ihre Säure leicht von Salpetersäure reinigen, indem sie dieselbe bei der angegebenen Temperatur mit einer geringen Menge Schwefel erhitzen; besonders aber wäre zu wünschen, dass niemals Salpetersäure in die Bleikammerwasser gegossen würde.

#### **D r i t t e r   V e r s u c h .**

Nachdem die Schwefelsäure so gereinigt war, wurde versucht, ob sie sich nicht von neuem mit Salpetersäure verbinden liesse. Es wurden zu diesem Endzwecke 1 Unze reiner Schwefelsäure mit 2 Drachmen reiner und concentrirter Salpetersäure in einer Retorte destillirt und die Destillationsproducte in kleinen Portionen abgenommen. Das erste Destillat enthielt viel Salpetersäure und Spuren von Schwefelsäure; es entbanden sich auch röthliche Dämpfe von salpetriger Säure <sup>1)</sup>. Dieselben verschwanden aber bald und die Flüssigkeit forderte 300° C. zum Kochen. Die zweite Portion enthielt viel Schwefelsäure und Salpetersäure, unbedeutend durch salpetrige Säure grün gefärbt.

Die in der Retorte gebliebene Flüssigkeit, worin sich die Platinspäne befanden, war dunkelgelb gefärbt; als man sie mit Wasser versetzte, entwickelte sich salpetrige

---

<sup>1)</sup> Durch Entwässerung und Zersetzung derjenigen Salpetersäure, die nicht chemisch von der Schwefelsäure gebunden ist

Säure daraus, und sie färbte sich grünlich; bei neuem Zusatz von Wasser verschwand die grünliche Farbe, und die Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoff einen schwärzlich-braunen Niederschlag. Die Platinspäne, die anfangs 0,2 Grm. schwer waren, hatten 0,04 Grm. an Gewicht verloren.

Hr. Barruel äussert endlich die Vermuthung, dass diese chemische Verbindung keine Salpetersäure, sondern salpetrige Säure enthalte <sup>1)</sup>).

---

## Untersuchung über die Wirkung des Chlors auf die Flüssigkeit der holländischen Chemiker und auf einige Aether; von *A. Laurent*.

---

Bei den nach meiner Theorie aufgestellten organischen Verbindungen habe ich verschiedene hypothetische Zusammensetzungen, vorzüglich in der Reihe der Aetherins, eingeschaltet. Da ich einen Theil dieser Hypothesen durch die Erfahrung zu bestätigen wünschte, versuchte

---

<sup>1)</sup> Wir brauchen kaum zu erwähnen, dass an dem oben angeführten Orte Herr Prof. Wackenroder diese Säure für eine Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure erklärt hat. Die verbesserten Methoden, die Schwefelsäure durch Papierschnittel und Zucker von der Salpetersäure zu befreien, sind wohl noch in frischer Erinnerung. d. R.