

Die Bestimmung der Salpetersäure.

Von

Dr. H. Wilfarth,

Assistent an der Versuchsstation Bernburg.

Von den verschiedenen Bestimmungsmethoden der Salpetersäure hat sich die Schlösing'sche immer noch als die brauchbarste erwiesen. Die Methode in ihrer ursprünglichen Form ist mit einigen unwesentlichen Abänderungen vielfach in Gebrauch; sie ist verhältnissmässig leicht und schnell auszuführen und gibt gute Resultate, doch fallen dieselben leicht ein klein wenig zu niedrig aus, wenigstens erhielt ich bei meinen Versuchen mit reinem Salpeter meist etwa $\frac{1}{2}$ —1 Milligramm Stickstoff zu wenig, und es enthielt die Natronlauge über dem Quecksilber stets salpetrige Säure, trotzdem ich nur etwa 20 cc Lauge anwendete und dieselbe vorher auskochte, auch die Luft im Zersetzungskolben so vollständig wie möglich austrieb, indem ich das Wasser im heftigen Sieden hielt, bis sich keine Luftblasen mehr zeigten. Es müssen aber doch wohl kleine Mengen Luft hier oder im Quecksilber, respective in der Lauge, zurückbleiben. Vielleicht ist auch das Stickoxyd nicht ganz durch Kochen überzutreiben, wenigstens fand ich, dass Kohlensäure die Austreibung sehr erleichterte. Auch noch auf eine andere Fehlerquelle ist hinzuweisen: Wenn man nämlich in dem Kolben, in welchem die Oxydation mit Sauerstoff erfolgen soll, das Wasser lange kochen lässt, so können, je nach der Glassorte, erhebliche Mengen Alkali aus dem Glase aufgenommen werden; doch ist der Fehler bei gutem Glase und möglichst geringer Kochdauer verschwindend klein. Dass sich beim Oxydiren immer auch etwas salpetrige Säure bildet, die bei der Titration unter Umständen Fehler veranlassen kann, ist schon öfter constatirt worden. Wenn nun bei vorsichtiger Ausführung auch jeder einzelne Fehler sehr klein ist, so wirkt doch jeder auf Verlust hin und sie

können daher, wenn sie sich summiren, recht wohl den oben genannten kleinen Fehlbetrag verursachen. Der grösste Uebelstand der Methode beruht auf der Anwendung der verhältnissmässig grossen Mengen Quecksilber. Wenn in einem Laboratorium häufig nach dieser Methode gearbeitet wird, so ist es unvermeidlich, dass kleinere Mengen, oder durch einen ungeschickten Arbeiter auch einmal grosse Quantitäten, verschüttet werden und damit der Raum dauernd zu einem gesundheitsschädlichen Aufenthaltsorte gemacht wird. Zahlreiche Modificationen bezwecken daher auch, das Quecksilber entbehrlich zu machen, ohne damit die gleiche Genauigkeit, meist auch kaum eine schnellere Ausführbarkeit zu erreichen. Das Aufsammeln des Stickoxyds über Natronlauge gibt zu niedrige Resultate, weil dieselbe — selbst nach langem Auskochen — immer Spuren von Luft zurückhält, auch Stickoxyd nicht ganz unlöslich in der Lauge ist. Alle Methoden ferner, die das Stickoxyd als Gas bestimmen, leiden an dem Uebelstande, dass sie, wenn sie genau sein sollen, Quecksilber anwenden müssen, dass sorgfältige Beobachtungen, umständliche Rechnungen etc. auszuführen sind und dass Fehler entstehen, wenn sich bei Gegenwart organischer Substanzen indifferente Gase entwickeln. Bei der Arbeit mit dem Nitrometer kommt noch hinzu, dass die concentrirte Schwefelsäure diese Methode für viele Substanzen ungeeignet macht.

Am meisten leistet noch die Schlösing'sche Vergleichsmethode, die zuerst von Grandeau*) beschrieben, später von P. Wagner**) noch besonders empfohlen wurde. Der Fehler, der ihr anhaftet, nämlich dass sich aus dem Wasser wechselnde Mengen Luft dem Stickoxyd beimischen, lässt sich dadurch abschwächen, dass man das Mittel aus mehreren Bestimmungen verwendet, und dass man mit der Vergleichslösung in ganz genau gleicher Weise arbeitet, d. h. so viel von derselben anwendet, dass die gleiche Menge Stickoxyd gebildet wird. Ferner müssen die Messröhren alle von gleicher Länge und gleichem Durchmesser sein, so dass die schliesslich bleibenden Wassersäulen in der Röhre gleiche Höhe haben, denn nur so wird ein gleiches Luftquantum aus dem Wasser frei. Durch diese Umstände wird das Verfahren weniger einfach, als es auf den ersten Blick scheint, auch glaube ich, dass die Resultate nicht immer ganz zuverlässig sind. Jedenfalls ist diese Methode nur brauchbar, wenn es sich um grössere Mengen und

*) Grandeau, agriculturchemische Analyse p. 31.

**) P. Wagner, Chemiker-Zeitung 1884, No. 37.

um reine Salpeterlösungen handelt, für die Bestimmung von kleinen Mengen Salpetersäure und dort, wo auch nur Spuren organischer Substanz eine ungleichmässig schnelle Entwicklung des Stickoxyds veranlassen, ist das Verfahren nicht am Platze.

Vor längerer Zeit*) schlug ich eine Modification der Schlösing'schen Methode vor, die darauf beruht, dass das Stickoxyd durch eine alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung oxydirt und direct titrirt wird. Ziemlich gleichzeitig veröffentlichte Hampe**) eine Methode zur Analyse der Sprengstoffe, bei welcher ebenfalls, wenn auch in wesentlich anderer Weise***), Wasserstoffsuperoxyd benutzt wird; ich bekam von dieser Arbeit erst Kenntniss, als meine Mittheilungen längst gedruckt waren.

Ich habe seitdem die Ausführung einfacher und schneller gestaltet, so dass, wenn man nach meiner jetzigen Methode mehrere Bestimmungen hinter einander ausführt, jede nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in Anspruch nimmt. Dabei sind die Resultate durchaus genau, einerlei ob man ganz kleine oder grosse Mengen Salpetersäure vor sich hat, auch organische Substanzen sind, soweit sie das Schlösing'sche Princip überhaupt zulässt, von geringem Einfluss. Die Salpeterlösung wird in gewöhnlicher Weise durch Eisenchlorür zersetzt. Ich wende gewöhnlich $\frac{1}{2}$ g Salpeter an und zersetze mit 20 cc concentrirter Eisenchlorürlösung und 60 cc Salzsäure von 1,124 specifischem Gewicht; es ist nöthig, dass Salzsäure in starkem Ueberschuss vorhanden ist, andernfalls verläuft die Zersetzung langsamer. Die Reduction geschieht in einer Kohlensäureatmosphäre. Es hat das grosse Vortheile, denn Kohlensäure treibt die Luft sehr schnell aus und das Stickoxyd wird vollständiger und schneller entbunden als durch einfaches Auskochen, namentlich bei Gegenwart von organischen Substanzen, worauf auch Warrington†) hinweist. Der Apparat, den ich jetzt benutze, ist in Fig. 35 auf folgender Seite abgebildet. Die Zersetzung findet in einer gewöhnlichen Kochflasche A (von etwa 250 cc Inhalt) statt, die mit einem 2fach durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen ist. Die Kohlensäure geht durch das U-förmige Rohr k, das mit etwas Wasser gefüllt ist, um den Gang des Kohlensäurestromes beobachten zu können, dann durch

*) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1883, p. 511; Versuchstationen 29, 439; diese Zeitschr. 23, 587.

**) Zeitschr. f. d. Berg- u. Hüttenwesen 31, 1883.

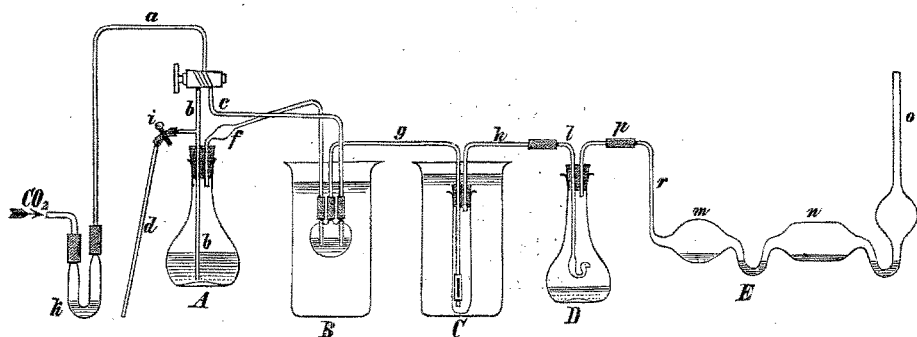
***) Es wird mit Sauerstoff oxydirt in saurer Lösung, das Wasserstoffsuperoxyd dient nur zur Oxydation der salpetrigen Säure.

†) Journ. of the chem. Soc. 37, 468 und 41, 345; diese Zeitschr. 23, 545.

das Rohr a in den Dreiweghahn und tritt schliesslich durch das Rohr b, das unten in eine Spitze verengt ist, in die Kochflasche. Das entwickelte Stickoxyd tritt durch die mit einer kleinen Kugel versehene Röhre f in die Vorlage B, die in kaltem Wasser gekühlt wird; hier verdichtet sich die Salzsäure. Das Stickoxyd wird durch g in C geführt, d. h. in ein Reagensglas, das mit Sodalösung gefüllt ist, um hier von den letzten Spuren Chlorwasserstoff befreit zu werden und um dann in die Absorptionsapparate D und E überzutreten.

D ist eine Kochflasche von etwa 250 cc Inhalt. In diese füllt man 20 cc titrirte Natronlauge und 30—50 cc Wasserstoffsuperoxyd, spült mit etwas Wasser nach und saugt, indem man die Spitze o in die Flüssig-

Fig. 35.



keit taucht, etwas davon in E hinein. D wird dann mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, der die Röhren l und p trägt, geschlossen. l taucht nicht in die Flüssigkeit ein, man kann l zur Sicherheit unten umbiegen, um durch ein Tröpfchen Wasser einen Verschluss zu erhalten, damit nicht etwa Stickoxyd nach C diffundiren könne. Es wird dann p durch einen Gummischlauch mit E verbunden, und die Bestimmung kann beginnen.

Es ist sehr wichtig, eine sichere Controle zu besitzen, dass alles Stickoxyd in E absorbiert wird, und man hat dieselbe sehr einfach, wenn man auf o ein Filter setzt, das mit einem genügend empfindlichen Reagens auf salpetrige Säure befeuchtet ist. Am besten eignet sich eine wässrige Lösung von Metadiamidobenzol. Es ist in schwefelsaurer Lösung etwas haltbarer; aber schon durch geringe Mengen Schwefelsäure wird die Reaction geschwächt. Ich benutze eine Lösung von 0,5 g Meta-

diamidobenzol auf 250 g Wasser und füge keine oder höchstens 2 cc einer titrirten Halbnormalschwefelsäure zu. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt und eine kleinere Menge davon in einem Gläschen mit eingeschliffener Tropfröhre in Gebrauch genommen. Dasselbe Reagens kann man auch benutzen, um zu prüfen, ob die Reaction beendet und alles Stickoxyd ausgetrieben ist, indem man die Verbindung von C und D unterbricht und das Filter auf h setzt. Die geringste Spur Stickoxyd gibt sofort einen gelbrothen Fleck. Hat man den Kohlensäurestrom so regulirt, dass während der Zeit nur ein paar Gasblasen in die Luft gegangen sind, so kann man unbedenklich, auch wenn noch eine deutliche Reaction erfolgt ist, die Verbindung von C und D wieder herstellen und die Bestimmung zu Ende führen, denn das Reagens ist so scharf, dass es Spuren anzeigt, die noch nicht annähernd bestimmbar sind. Ist das Filter farblos geblieben, so ist die Bestimmung beendet; man entfernt die Lauge und kann nun sofort die zweite Analyse beginnen. Zu dem Zwecke schliesst man bei h und dreht den Dreiweghahn so herum, dass jetzt a mit c in Verbindung steht und nun die Kohlensäure den Inhalt der Vorlage B nach A hinüberdrückt (durch f). Hat man einen Augenblick gewartet, bis der durch die Abkühlung entstandene Minderdruck wieder durch die nachströmende Kohlensäure ausgeglichen ist, so öffnet man den Quetschhahn i, der den Schlauch des seitlichen Ansatzrohres, welches an die Röhre b angeschmolzen ist, bisher verschlossen hat, und der Inhalt von A wird nun auch herausgedrückt und durch d entfernt. Sobald das geschehen ist, schliesst man i und dreht den Dreiweghahn so, dass die Verbindung von a mit c und auch mit b abgeschlossen ist. Es entsteht dann sehr schnell in A ein luftverdünnter Raum, der reichlich genügt, um für die zweite Bestimmung die Salpeterlösung, die nöthige Eisenlösung und Salzsäure in A einzusaugen. Sollte durch irgend einen Umstand das Vacuum nicht mehr zum Einsaugen genügend sein, so muss man bei h mit dem Munde oder einer Wasserluftpumpe nachhelfen; für die erste Bestimmung muss natürlich immer das Einsaugen in dieser Weise geschehen.

Die Vorlage B ist ein birnförmiges Gefäss von etwa 20 cc Inhalt, in welchem 3 Rohrstutzen eingeschmolzen sind; 2 davon reichen bis auf den Boden; c, f und g sind durch Gummischlauch mit ihnen verbunden. Die Vorlage ist in Wasser gesenkt, und zwar so weit, dass die Gummischlauchverbindungen völlig vom Wasser bedeckt sind; man hat dadurch die Garantie, dass Alles sicher schliesst. Auch das Reagens-

rohr C ist bis über den Kautschukpfropfen in Wasser eingesenkt, theils des besseren Verschlusses halber, theils um eine bequeme Aufstellung zu ermöglichen. In das Reagensrohr füllt man ungefähr 10 cc einer Sodalösung, die im Liter 50 g Na_2CO_3 enthält; sie ist gerade so verdünnt, dass sich kein Bicarbonat ausscheiden kann. Dieselbe Menge Sodalösung kann für viele Bestimmungen dienen, denn es wird nur sehr wenig Chlorwasserstoff in C aufgenommen.

Man kann die Sodalösung vorher auskochen, um jede Spur von Sauerstoff auszuschliessen, doch kann die geringe Menge Luft wohl keinen merklichen Fehler machen. Es ist gut, wenn auch nicht unbedingt nöthig, bei dem in die Sodalösung tauchenden Ende von g ein Rückschlagventil anzubringen. Ich habe eine Anzahl der verschiedensten Constructionen durchprobt, ohne ein vollständig befriedigendes zu erlangen; sie schliessen entweder nicht völlig oder sie setzen dem Gasstrom zu grossen Widerstand entgegen, namentlich wenn ein heftiger Rückschlag das Ventil festdrückte. Am meisten leistet noch das alte Bunsen'sche Ventil, wenn man ein richtiges Verhältniss von der Wandstärke des Schlauches zur Länge des Schnittes beobachtet. Es gelingt die Verfertigung am besten, wenn man einen Schlauch von 1 mm Wandstärke über einen hölzernen Stab zieht und mit einem scharfen Messer einen Schnitt von 20 mm Länge macht.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist in verschiedenen Sorten im Handel zu haben; am besten eignet sich für unsere Zwecke das reinere, z. B. das von Trommsdorff unter der Bezeichnung »für wissenschaftliche Zwecke« geführte Präparat, doch ist auch das wesentlich billigere Hydrogenium peroxydatum medicinale brauchbar, wenn es nicht Verunreinigungen hat, die beim Titriren störend wirken. Manche Präparate enthalten so viel phosphorsaure Salze etc., dass sie trübe sind, oder beim Versetzen mit Lauge einen schleimigen Niederschlag absetzen. Diese lassen sich reinigen, indem man das möglichst abgekühlte Wasserstoffsuperoxyd mit Barytwasser versetzt, bis es deutlich alkalisch reagirt, dann filtrirt, mit Schwefelsäure den Baryt ausfällt, wieder filtrirt und mit Natronlauge die überschüssige Säure so weit abstumpft, bis nur noch ganz schwach saure Reaction vorhanden ist. So lange das Präparat alkalisch ist, zersetzt es sich langsam, doch um so weniger, je kälter es ist und je weniger die Flüssigkeit bewegt wird; der Verlust ist unbedeutend, wenn man möglichst bald wieder ansäuert.

Um schnell den ungefähren Gehalt eines Wasserstoffsuperoxyds zu bestimmen, bringe ich 5 cc desselben in ein kleines Reagensglas, versetze mit verdünnter Schwefelsäure und werfe einen Krystall von Kaliumbichromat hinein. Der sich sofort entwickelnde Sauerstoff wird, indem man schnell einen Stopfen mit Ableitungsrohr aufsetzt, unter Wasser in einem Messcylinder aufgefangen.

Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist meist schwach sauer und hält sich, wenn es vor Licht und Staub geschützt ist, oft jahrelang. Neutral ist es auch noch haltbar, aber wenn sich die Reaction der alkalischen nähert, zersetzt es sich in kurzer Zeit völlig. Es darf nicht fest verstopft sein; man verschliesst es daher mit einem losen, nicht zu der Flasche passenden Glasstopfen und deckt als Staubkappe ein kleines Becherglas dartüber. Für den täglichen Gebrauch habe ich eine offene Flasche von 300—500 cc Inhalt, die mit einem Becherglase, das zugleich als Messgefäß dient, überdeckt ist. Wenn man Wasserstoffsuperoxyd mit Natronlauge versetzt, entwickelt sich bei 0° kein Sauerstoff, bei Zimmertemperatur entwickeln sich ganz geringe Mengen, aber bei 50° tritt lebhaftere Entwicklung ein und beim Kochen zersetzt es sich völlig. In saurer Lösung findet erst bei etwa 70° Zersetzung statt, aber selbst wenn man 10 Minuten lang kocht, zersetzt sich nur ein Theil; in stark verdünnter Lösung etwa die Hälfte des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds. Eine eigenthümliche Zersetzung findet statt, wenn man in eine alkalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ein Stück Platinblech wirft; es tritt dann sofort am Platin eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung auf.

Die Oxydation des Stickoxyds durch Wasserstoffsuperoxyd ist nicht so einfach, als sie auf den ersten Blick erscheint. Wenn man die alkalische Superoxydlösung mit Eis kühlt, aus D und E die Luft durch Kohlensäure verdrängt und nun Stickoxyd zuleitet, so wird dasselbe langsam absorbirt, und zwar in Form von salpetriger Säure*). Salpetersäure scheint gar nicht gebildet zu werden, wenigstens gab Paratoluidin keine Salpetersäurereaction. Wenn man ebenso operirt, aber die Luft nicht austreibt, so bildet das Stickoxyd zunächst Untersalpetersäure und diese wird dann direct als Nitrat absorbirt:



*) In alkalischer Lösung wirkt Wasserstoffsuperoxyd nicht weiter oxydirend auf salpetrige Säure.

Wenn man nun das Wasserstoffsuperoxyd weglässt, das Stickoxyd also nur mit Luft und Sodalösung zusammenbringt, so wird die Untersalpetersäure als salpetrigsaures Salz aufgenommen. Salpetersäure scheint gar nicht oder nur in sehr kleinen Mengen gebildet zu werden.

Wollte man umgekehrt die Sodalösung fortlassen und nur Luft und Wasserstoffsuperoxyd anwenden, so würde zwar das Stickoxyd als Salpetersäure erhalten werden, aber es geschieht die Absorption nicht schnell genug, so dass bei einigermaassen raschem Kohlensäurestrom erhebliche Mengen von salpetriger Säure oder anderen Stickstoffverbindungen verloren gehen. Führt man die Analyse in der vorgeschriebenen Weise aus, so genügt der in D und E befindliche Sauerstoff, aus der Luft und zum geringen Theile auch aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammend, reichlich um alles Stickoxyd (bei Zersetzung von $\frac{1}{2}$ g Salpeter) in Untersalpetersäure überzuführen. Es findet sich dann schliesslich fast aller Stickstoff in Form von Nitrat absorbirt; nur kleine Mengen, $1-1\frac{1}{2}$ mg, Stickstoff sind als salpetrige Säure vorhanden.

In der Wärme scheint sich mehr salpetrige Säure zu bilden; als D in ein auf 50° erwärmtes Wasserbad gesenkt wurde, fand ich in mehreren Fällen 5, 10 und sogar bis 17 mg Stickstoff in dieser Form. Auch wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, aber in D ein Stück Platinblech wirft, um die Sauerstoffbildung zu befördern, wird mehr salpetrige Säure gebildet, es fand sich davon, je nach der Menge des Platins, eine 5—15 mg Stickstoff entsprechende Menge. Weder Wärme noch Platin übt also einen günstigen Einfluss bei der Operation aus.

Bei normalem Gang der Analyse tritt in E keine Untersalpetersäure über, nur selten zeigt sich hier eine schwache Färbung. Wenn auch in D die Hauptmenge des Stickoxyds absorbirt wird, so ist E darum doch nicht unnöthig. Wahrscheinlich geht fast alle Untersalpetersäure nach der oben gegebenen Gleichung direct in Nitrat über, aber es entsteht ausserdem in kleinen Mengen ein Körper, der schwer absorbirt wird. Ich vermute, dass es Salpetrigsäureanhydrid*) ist, vielleicht gebildet durch Zersetzung der Untersalpetersäure mit Wasserdämpfen oder mit Stickoxyd. Es bildet sich der Körper anscheinend in geringerer Menge, wenn man D mit Eis abkühlt und mehr, wenn man D in ein erwärmtes Wasserbad senkt. Dass der Körper Stickoxyd ist, welches sich der

*) Es würde dies sehr gut mit den Ansichten Lunge's (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1232, 1643; **12**, 357; **15**, 495) stimmen, und ein weiterer Grund sein für die Annahme, dass N_2O_3 im gasförmigen Zustande bestehen kann.

Oxydation entzogen hat, glaube ich nicht, denn er entsteht ebenso, wenn man durch Einwerfen von Platin die Sauerstoffentwicklung befördert. Das Vorhandensein dieses Körpers macht sich bemerkbar, wenn man nach Beendigung der Zersetzung länger als nöthig Kohlensäure durchleitet, so dass sich D und schliesslich auch E mit Kohlensäure anfüllen; es tritt dann an dem Filter auf o eine rothgelbe Farbe auf, die erst ganz schwach ist, dann allmählich deutlicher wird. Die so entweichenden Stickstoffverbindungen bringen übrigens noch keinen Fehler hervor, denn Metadiamidobenzol ist ein so scharfes Reagens, dass unbestimmbare Spuren eine deutliche Färbung geben. Bei normalem Gang der Bestimmung soll aber keine Färbung auftreten. Ich pflege 5 Minuten nach Beginn des Kochens, wenn also die heftige Stickoxydbildung vorüber ist, Kohlensäure durchzuleiten und regulire den Strom so, dass etwa pro Minute 10—12 cc Kohlensäure eintreten; das Stickoxyd ist in 10—12 Minuten ausgetrieben, und das Filter auf h gesetzt gibt dann meistens keine Reaction mehr. Sind organische Substanzen zugegen, so dauert das Austreiben des Stickoxyds manchmal etwas länger. Uebrigens braucht man nicht ängstlich auf die Stärke des Kohlensäurestromes zu achten, denn auch ein doppelt so rascher Strom treibt noch keine Stickstoffverbindungen unabsorbirt durch die Apparate, selbst wenn man ihn länger als nöthig gehen lässt. Fehler macht man jedenfalls dann nicht, wenn man aufhört, sobald sich an dem Filter bei o eine ganz schwache Reaction zu zeigen beginnt. Es hat aber ein starker Strom keinen Zweck, weil er das Stickoxyd auch nicht schneller austreibt. Die Form des Apparates E, wie sie in der Figur dargestellt ist, hat sich mir am besten bewährt. Ich habe vielfach versucht ihn zu vereinfachen und habe alle möglichen Apparate durchprobt, bin aber immer wieder auf die hier gegebene Form zurückgekommen. Der ganze Apparat*) ist aus starkem Glase gefertigt, daher wenig zerbrechlich; m fasst 130—150 cc, n etwa 170 cc. Die U-förmigen Röhren haben eine Dicke von etwa 13 mm; die Spitze o muss so lang sein, dass sich aus D bequem herausaugen lässt, also etwa 17 cm. n ist cylindrisch geformt, damit sich hier ein Halter anbringen lässt.

Die Gesamtlänge des Apparates (also von r bis o) muss, um bequemes Arbeiten damit zu gestatten, nicht wesentlich über 35 cm be-

*) Dieser, wie auch die übrigen Apparate, können von der Firma: Dr. R. M u e n c k e, Berlin NW Louisenstrasse 58, bezogen werden.

tragen. Wenn die Apparate bei Seite gesetzt werden sollen, kann man sich leicht einen zweckmässigen Kasten dazu fertigen, indem man ein hölzernes Kistchen von entsprechender Länge durch eine Längswand in 2 Abtheilungen trennt; es finden so 2 Apparate bequem und sicher Platz.

In Bezug auf die Menge Wasserstoffsuperoxyd, die man anwenden muss, ist folgendes zu bemerken: Je mehr Superoxyd man nimmt, um so weniger salpetrige Säure bildet sich. Ich fand bei Zersetzung von $\frac{1}{2}$ g Salpeter in gewöhnlicher Weise unter Anwendung von 50 cc Wasserstoffsuperoxyd $1\frac{1}{2}$, von 20 cc $3-3\frac{1}{2}$ und von 10 cc 7 mg Stickstoff als salpetrige Säure*). Wendet man gar kein Superoxyd, also nur Sodalösung an, so entsteht, wie schon oben bemerkt, nur salpetrige Säure. In Bezug auf die Schnelligkeit der Absorption ist die Menge des Superoxyds nicht von wesentlichem Einfluss, falls Luftsauerstoff genügend vorhanden ist. Da jetzt das Superoxyd billig und genügend rein im Handel zu haben ist, so hat man keinen Grund, sehr damit zu sparen; ich habe daher immer 50 cc angewendet, doch genügen auch 25—30 cc; bei 12 cc können, wie Versuch No. 20 (siehe Belege) zeigt, schon kleine Verluste eintreten. Es ist hierbei immer das Wasserstoffsuperoxyd in der üblichen Stärke, also 1 Theil 10 Volumen Sauerstoff entwickelnd, vorausgesetzt. Wenn es stärker ist, kann man natürlich entsprechend weniger nehmen.

Wenn nun alles Stickoxyd ausgetrieben und in die Apparate D und E übergeführt ist, so ist damit noch nicht aller Stickstoff in Form von Salpetersäure vorhanden. Es ist zunächst noch jener höchst wahrscheinlich als Salpetrigsäureanhydrid zu bezeichnende Körper in der Luft über der Flüssigkeit und wird erst allmählich von dieser aufgenommen**). Man lässt daher die Schlauchverbindung zwischen D und E bestehen und setzt die Apparate so eine Zeit lang bei Seite. In einer Stunde sind bestimmbare Mengen nicht mehr unabsorbirt, ich habe sie aber meist $1\frac{1}{2}$ Stunden stehen lassen. Es werden nun die Röhren l etc. entfernt, der Inhalt von E in D hineingespült, mit dem Nachspülwasser zugleich reichlich verdünnt und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Die kleinen Mengen salpetriger Säure, die sich noch vorfinden, werden durch das noch in reichlicher Menge vorhandene Wasserstoffsuperoxyd

*) Die salpetrige Säure wurde in allen diesen Fällen colorimetrisch unter Anwendung von Metadiamidobenzol bestimmt.

**) Diese langsame Absorption wäre so zu erklären, dass das Anhydrid erst allmählich in salpetrige Säure übergeht.

sofort in Salpetersäure verwandelt. Ich habe mich durch zahlreiche Versuche überzeugt, dass selbst grössere Mengen in wenigen Minuten oxydirt sind. So wurde z. B. 0,5 g reines salpetrigsaures Kalium in viel Wasser gelöst und 10 cc Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und, nachdem die Lösung 3 Minuten kalt gestanden, alkalisch gemacht und zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds gekocht. Es war dann mit Metadiamidobenzol keine Reaction mehr zu erhalten. Während Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, selbst in der Wärme, gar keine Einwirkung auf salpetrige Säure hat, oxydirt es dieselbe nach dem Ansäuern sofort und ohne jede Gasentwicklung.

Es kann also die Lösung gleich nach dem Ansäuern zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und dann titirt werden. Die verbrauchte Natronlauge entspricht direct der gebildeten Salpetersäure, wenn man vorher den Kolben D mit so viel Natronlauge beschickt hatte, dass die später zuzusetzende Schwefelsäure, mit Berücksichtigung des oft sauer reagirenden Wasserstoffsuperoxyds, genau neutralisirt ist. Ich habe gewöhnlich 50 cc Wasserstoffsuperoxyd mit 50 cc Natronlauge oder Soda-lösung in D gebracht. Diese mit 20 cc Schwefelsäure versetzt, gekocht und mit Natron titirt, ergaben den Werth, der bei jeder Bestimmung in Abzug zu bringen war. Es ist zu beachten, dass man in der zu titirenden Flüssigkeit noch erhebliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd hat, da dasselbe wie schon bemerkt, in saurer Lösung beim Kochen nur zum Theil zerstört wird. Man muss daher einen Indicator benutzen, der durch das Superoxyd nicht angegriffen wird, solche sind Lackmus, Cochenille, Lackmoid und Methylorange; andere, wie z. B. Phenolphthalein und Rosolsäure, werden in alkalischer Lösung schnell zerstört. Ich habe Cochenille und in neuerer Zeit Lackmoid benutzt, beide nicht in alkoholischer Lösung, da Alkohol durch Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure verwandelt werden würde, sondern in Wasser, dem die gleiche Menge Glycerin zugesetzt wurde, aufgelöst. In dieser Lösung halten sich alle diese Indicatoren jahrelang unverändert, besonders auch Lackmus. Lackmoid muss, um in Wasser löslich zu sein, mit so viel Lauge versetzt werden, dass gerade der Umschlag in Blau eingetreten ist. Da in der Hitze auch die genannten widerstandsfähigeren Farbstoffe zerstört werden, so muss nach dem Kochen wenigstens auf etwa 30° herunter abgekühlt werden.

Barytwasser ist nicht zum Titiren zu verwenden, weil es in wasserstoffsuperoxydhaltigen Lösungen fehlerhafte Resultate gibt, wahrscheinlich

scheidet sich etwas Baryumsuperoxyd mit aus. Man muss daher Natronlauge oder Ammoniak anwenden; letzteres hat den Vortheil, dass es kohlenstofffrei zu halten ist und daher der Umschlag schärfer wird; allerdings ist der Titer nicht ganz constant, doch halten sich sehr verdünnte Lösungen, z. B. 2—3 g NH_3 im Liter enthaltend, gut.

Es sind nun noch einige Punkte zu besprechen, die mehr oder weniger Fehlerquellen der Methode werden können. Dahin gehört zunächst die zu verwendende Kohlensäure, welche bekanntlich nie ganz luftfrei herzustellen ist. Die reinste Kohlensäure erhält man aus geschmolzener Soda und Schwefelsäure in der Weise wie Kreusler*) dieselbe zur Dumas'schen Stickstoffbestimmung herstellt. Weit einfacher ist jedoch die Darstellung aus Marmor und Salzsäure im gewöhnlichen Kipp'schen Apparat. Ich habe daher zu meinen Versuchen die Kohlensäure in dieser Weise gewonnen, aber mit der Vorsicht, dass ich den Marmor in ziemlich kleinen Stücken mehrere Stunden lang unter Wasser auskochte und bedeckt mit Wasser erkalten liess. Es wird so aus den Spalten des Minerals die meiste Luft ausgetrieben, allerdings nicht vollständig, so dass immer noch ein lufthaltiges Gas gewonnen wird, doch kann man durch Zusatz von Eisenchlorür, oder nach Warington's Vorschlag von Kupferchlorür,**) das Gas wohl ganz oder fast sauerstofffrei bekommen. Noch sicherer würde der Sauerstoff absorbirt, wenn eine Waschflasche mit Chromchlorür vorgelegt würde. Ich habe, um die Methode nicht unnütz complicirter zu machen, die Kohlensäure nicht weiter gewaschen und damit, wie die Belege zeigen, ganz zufriedenstellende Resultate bekommen. Die Kohlensäure enthielt von 100 cc etwa 0,25 cc durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas.

Bei Beginn der ersten Bestimmung muss natürlich durch die Kohlensäure alle Luft aus A, B und C vertrieben werden.

Um den Endpunkt leicht zu erkennen, habe ich mir einen Apparat construirt, der sich im Princip anlehnt an den von Kreusler (l. c.) empfohlenen Apparat zum Aufsammeln des Stickstoffs, aber alle Glashähne, die bei längerer Berührung von der Kalilauge angegriffen werden, vermeidet. Er kann daher dauernd aufgestellt bleiben. Der Apparat (siehe Fig. 36) besteht aus einer Glasröhre R, etwa Verbrennungsröhre, die oben etwas ausgezogen und dann plötzlich bei t (Fig. 37) zu einer

*) Kreusler, Stickstoffbestimmung, landw. Versuchsstationen 31, 227.

**) Diese Zeitschr. 23, 548.

Capillare verengt ist. Das Stück über der Capillare ist mittelst Gummischlauchs mit einer kleinen Glasglocke verbunden. Der Gummischlauch kann durch einen Quetschhahn *w* geschlossen werden. Wenn der Schlauch nicht starkwandig genug ist, dass er die Glocke genügend gerade hält, schiebt man bei *u* über den Schlauch eine Messingröhre, an die ein Draht *v* gelöthet ist, der den Ring trägt, in welchem die Glocke *s* ruht. Die Röhre *R* wird unten durch einen Kautschukstopfen geschlossen, durch dessen eine Bohrung eine Glasröhre auf den Boden einer Flasche mit Kalilauge *K* geht, und dessen andere Bohrung eine

Fig. 36.

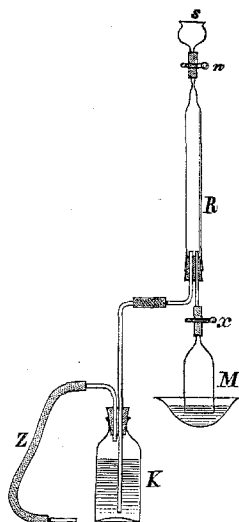
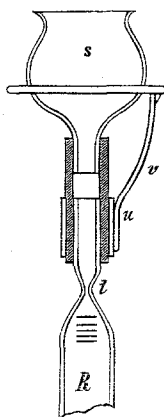


Fig. 37.



Röhre trägt, die durch den Schlauch und Quetschhahn *x* mit dem etwa 50 cc fassenden Gefäß *M* verbunden ist. *M* steht in einer Porzellanschale mit Wasser und wird von unten mit der zu prüfenden Kohlensäure gefüllt. Oeffnet man nun den Quetschhahn *x*, so steigt die Kohlensäure, da die Flasche *K* saugend wirkt, in *R*. Man hat vorher *R* mit Kalilauge gefüllt, indem man *w* öffnet und durch den Schlauch *Z* in *K* Luft hineinbläst, bis die Lauge in die Glocke *s* getreten ist. In *R* wird die Kohlensäure rasch absorbiert und durch Oeffnen von *w*, indem man etwas Kalilauge herunter fließen lässt, treibt man etwa doch durch die Capillare gegangene Bläschen heraus, so dass sich der ganze Gasrest unterhalb *t* ansammelt und hier an einer rohen Scala gemessen

werden kann. Die Capillare t braucht gar nicht so sehr eng zu sein, etwa $1\frac{1}{2}$ mm im Lichten genügt. M bleibt natürlich immer mit Wasser gefüllt, der Apparat steht also fortwährend zum Gebrauche fertig da.

Man kann übrigens das Austreiben der Luft sehr abkürzen, wenn man erst die Luft aus den Röhren b und c (Fig. 35) verdrängt, dann bei h mit Aspirator oder Wasserluftpumpe saugt und d in Wasser taucht. Es füllt sich dann A und B mit Wasser bis g, etwa bleibende Luftblasen sind leicht durch Kohlensäure auszuspülen. Dann schliesst man bei h und drückt mit Kohlensäure das Wasser heraus; es ist dann nur noch nöthig aus C die Luft zu verdrängen. Die ganze Operation ist in 5—7 Minuten auszuführen.

Eine zweite Fehlerquelle könnte darin liegen, dass bei starkem Gasstrom Chlorwasserstoff durch B und C nicht völlig zurück gehalten würde. Es ist dies von vorne herein wenig wahrscheinlich, denn schon in B wird die Salzsäure so vollständig verdichtet, dass nur Spuren davon in C aufgenommen werden.

Als 7 Bestimmungen hinter einander mit derselben Sodalösung in C ausgeführt wurden, hatten sich hier doch nur 0,002 g HCl verdichtet. Man hat ferner eine leichte Controle noch nach Beendigung der Bestimmung, indem man nämlich nach dem Titriren, wenn der Farbstoff durch längeres Stehen oder durch Erwärmen oxydirt worden ist, das Chlor in der üblichen Weise mit Silberlösung nach Zusatz von chromsaurem Kali titirt. Hat man genügend reine Reagentien angewendet, so ist der Umschlag ganz scharf. Bei 7 Bestimmungen, die in normaler Weise ausgeführt und mit Cochenille titirt waren, wurden die restirenden Flüssigkeiten in dieser Weise auf Chlor untersucht. Die zu den Bestimmungen verwendeten Mengen Sodalösung, Wasserstoff-superoxyd und Schwefelsäure verbrauchten beim Titriren mit Silberlösung (wovon 1 cc = 0,00345 g Cl)

- | | | |
|----|--------|--------------|
| 1) | 0,4 cc | Silberlösung |
| 2) | 0,5 " | " |
| 3) | 0,6 " | " |

Die von den 7 Bestimmungen erhaltenen Lösungen ergaben:

- | | | |
|----|--------|--------------|
| 1) | 0,6 cc | Silberlösung |
| 2) | 0,5 " | " |
| 3) | 0,5 " | " |
| 4) | 0,5 " | " |
| 5) | 0,6 " | " |
| 6) | 0,5 " | " |
| 7) | 0,6 " | " |

Es war also in allen Fällen keine messbare Quantität Chlorwasserstoff in D gelangt. Gleiche Resultate gaben verschiedene blinde Versuche, die ohne Salpeterlösung, doch sonst in ganz normaler Weise wie die anderen Bestimmungen, ausgeführt wurden; ich verweise auf die unter den Belegen angeführten Versuche No. 17 und 18. Ferner zeigen auch die Versuche No. 11—16, dass ein Uebergehen von Chlorwasserstoff nicht stattfindet, sonst hätte hier ein constanter Fehler auftreten müssen.

Eine dritte Fehlerquelle könnte darin zu suchen sein, dass, wenn die Lösungen vor dem Titriren gekocht werden, ein Verlust von Salpetersäure stattfindet; es wäre dies namentlich zu befürchten, wenn die benutzten Reagentien Chloride enthielten. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, stellte ich folgende Versuche an:

Aus reiner Salpetersäure wurde eine verdünnte Lösung hergestellt. Dieselbe gab, direct titirt:

1) 50 cc = 25,75 cc Natronlauge, (1 cc = 0,00245 g N)

2) 100 « = 51,42 « «

Dann 50 cc mit Wasser auf 200 cc verdünnt und 10 Minuten gekocht brauchten: 25,70 cc Natronlauge.

Ferner wurde die Salpetersäure mit der bei den Bestimmungen benutzten Mischung von 20 cc Sodalösung und 50 cc Wasserstoffsuperoxyd, dann 20 cc Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung enthielt 0,003 g Chlor; sie verbrauchte beim Zurücktitriren nach mehreren Versuchen (siehe Belege) 1,20 cc Natronlauge.

50 cc Salpetersäure und die Mischung auf 200 cc verdünnt, 10 Minuten gekocht brauchten: 26,95 cc, davon ab 1,20 = 25,75 cc Natronlauge.

100 cc + Mischung ebenso behandelt brauchten: 52,6 cc, davon ab 1,20 = 51,40 cc Natronlauge.

100 cc + Mischung auf 200 cc verdünnt und 30 Minuten gekocht, brauchten: 52,6 cc, davon ab 1,20 = 51,40 cc Natronlauge.

Es geht aus den Versuchen hervor, dass Salpetersäure in der bei den Bestimmungen üblichen Verdünnung, sowohl für sich als auch mit der Mischung, wenn dieselbe wenigstens einen mässigen Chlorgehalt nicht überschreitet, gekocht werden kann, ohne Verluste herbei zu führen. Es kann sogar das Kochen viel länger als nöthig fortgesetzt werden, und es ist auch eine grössere Menge Salpetersäure, als man sie bei der

Zersetzung von $\frac{1}{2}$ g Salpeter bekommt, eben so wenig im Stande Verlust zu bringen.

Es sei hier auch darauf hingewiesen, dass Fehler entstehen können, wenn die Lösungen in Glasgefässen gekocht werden, die grössere Mengen Alkali abgeben. Kleine Quantitäten Alkali gibt bei längerem Kochen jedes Natronglas ab, aber bei den besseren Glassorten, wie sie im Laboratorium meist verwendet werden, wird kein irgendwie merklicher Fehler verursacht, wenn man in Kolben von etwa 250 cc Inhalt die Lösungen nicht länger als 10 Minuten kocht, und dieser Zeitraum genügt reichlich um alle Kohlensäure auszutreiben. Ausserdem würde ja auch der Fehler ausgeschlossen, wenn man den abziehenden Werth der alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung in derselben Weise und in denselben Kolben feststellte. Doch ist es gut, die Kolben daraufhin zu prüfen, denn es mögen wohl Glassorten im Handel vorkommen, die erheblichere Fehler verursachen können.

Die Löslichkeit des Stickoxyds ist so gering, dass in den kleinen Flüssigkeitsmengen in B und C nur ganz unbedeutende Spuren enthalten sein können. Man könnte vor Beendigung der Bestimmung bei h schliessen, den Inhalt von B zurückdrücken und eine Zeit lang weiter Kohlensäure durchgehen lassen, aber ich konnte dadurch niemals bestimmbare Mengen mehr erhalten.

Der geringe Luftgehalt der zur Zersetzung dienenden Salzsäure und des Eisenchlorürs wäre leicht durch vorheriges Auskochen zu beseitigen, doch konnte ich dadurch verursachte Fehler nicht nachweisen und habe daher die Flüssigkeiten nicht von Luft befreit.

Die hauptsächlichste Fehlerquelle, die noch schliesslich zu erwähnen wäre, nämlich dass Stickstoffverbindungen nicht völlig in den Apparaten D und E zurückgehalten würden, lässt sich bei richtiger Ausführung sicher vermeiden. Vor allen Dingen haben wir in dem Metadiamidobenzol ein so scharfes Reagens, dass es uns, in der bezeichneten Weise angewandt, eine sichere Garantie bietet, dass Verluste nicht stattgefunden haben.

Die Ausführung einer Salpeteranalyse wird nun in folgender Weise vorgenommen: Man treibt durch Kohlensäure aus A, B und C und auch aus dem Rohr c*) die Luft aus, füllt dann die Salpeterlösung, etwa

*) Das Ende von c in B muss bis auf den tiefsten Punkt gehen und in den sich hier ansammelnden Rest der Flüssigkeit eintauchen, damit nicht Stickoxyd in c gelangen kann.

$\frac{1}{2}$ g Salpeter entsprechend, in ein kleines Spitzglas und lässt dieselbe in A mittelst der Röhre d, die natürlich vorher mit Wasser gefüllt wurde, einfließen, indem man durch Saugen bei h eine entsprechende Verdünnung erzeugt hat. Das Spitzglas wird dann mit 20 cc gesättigter Eisenchlorürlösung und 60 cc Salzsäure (von 1,124 spec. Gew.) nachgespült und A erhitzt. Man füllt nun in D 20 cc Natronlauge*), 30 bis 50 cc Wasserstoffsuperoxyd und so viel Wasser, dass etwa 70—80 cc Flüssigkeit erhalten werden, saugt dann in E, mittelst der Spitze o, die etwas eingefettet ist, etwa 30 cc hinein und vertheilt die Flüssigkeiten so, dass in m und n der Boden bedeckt ist und die beiden Uförmigen Röhren angefüllt sind. So bald sich in A der Inhalt bräunt, setzt man h mit D und E in Verbindung. Wenn das Kochen beginnt, macht man die Flamme so gross, dass anfangs eine starke Stickoxydentwicklung, später ein gelindes Kochen erfolgt. 5 Minuten nach Beginn der Entwicklung ist fast alles Stickoxyd in Freiheit gesetzt; man stellt dann den Kohlensäurestrom an und lässt ihn in einer Stärke von etwa 10—12 cc per Minute gehen. Nach 10—15 Minuten ist gewöhnlich alles Stickoxyd ausgetrieben, man setzt das Filter mit Metadiamidobenzol, das bisher auf o sass, jetzt auf h, nachdem man auf den Schlauch zwischen h und l einen Quetschhahn gesetzt und den Schlauch von h abgezogen hat. Bleibt das Filter nach $\frac{1}{2}$ Minute farblos, so ist die Bestimmung beendet, andernfalls stellt man die Verbindung wieder her und lässt den Kohlensäurestrom noch eine Weile gehen. War die Bestimmung fertig, so nimmt man die Lampe unter A fort, zieht den Schlauch wieder auf h, ohne den Quetschhahn zu öffnen und dreht nun den Dreiweghahn so, dass a mit c in Verbindung gebracht wird und der Inhalt von B nach A gedrückt und darauf auch A durch Oeffnen von i entleert wird. Man stellt dann durch Umdrehen des Dreiweghahns die Kohlensäure ganz ab, so dass durch die Abkühlung ein Vacuum in A entsteht und man für die zweite Bestimmung die Salpeterlösung etc. einsaugen kann.

Während des Einsaugens steigt leicht trotz des Rückschlagventils**) die Flüssigkeit in C etwas zurück, man muss darauf achten, dass dies

*) Es muss so viel Natronlauge zugesetzt werden, dass der in D bleibende Theil genügt, um die gesammte Salpetersäure des angewandten Salpeters zu neutralisiren, damit hier die Reaction immer alkalisch bleibt.

**) Hat man kein gut schliessendes Ventil, so ist es besser beim Einsaugen nicht bei h sondern hinter B den Quetschhahn zu setzen.

nicht so weit geschieht, dass dieselbe bis in B gelangt, was sich durch Zuleiten einer kleinen Menge Kohlensäure leicht verhindern lässt. Wenn das Einsaugen beendet ist, füllt man den Rest des Vacuums durch Kohlensäure aus, zieht den Schlauch von h ab und setzt D und E, ohne ihre Verbindung aufzuheben, bei Seite. Man beschickt dann neue Apparate D und E und beginnt die zweite Bestimmung. Will man mehrere Analysen hinter einander ausführen, so muss man 4 Apparate E und 4 Kautschukstopfen mit Röhren, zu welchen eine grössere Anzahl Kolben D passen, vorrätig haben. Während man die vierte Bestimmung macht, nimmt man D und E der ersten Bestimmung, die nun $1\frac{1}{2}$ Stunden gestanden haben, auseinander, spült den Inhalt von E in D, setzt 20 cc Schwefelsäure zu und kocht 10 Minuten lang. Man kann dies ganz gut nebenher ausführen, da man der Bestimmung nur zeitweise Aufmerksamkeit zu schenken braucht. So lässt sich leicht eine Reihe von Analysen anfertigen, deren jede durchschnittlich 25—30 Minuten in Anspruch nimmt. Das Abkühlen der Kolben vor dem Titriren geschieht am schnellsten in kaltem Wasser, indem man ein grösseres Wasserbad, durch Einsetzen eines 6-strahligen Sterns aus Draht oder Drahtgeflecht, in 6 Fächer abtheilt und das Ganze unter den Wasserhahn stellt; der Stern muss natürlich um etwa 5 cm das Wasserbad überragen und oben durch einen peripherischen Draht geschlossen sein.

Ich gebe nun in folgender Tabelle eine Reihe von Controlbestimmungen, die ich mit reinem Kalisalpeter ausgeführt habe. Von der Reinheit desselben überzeugte ich mich durch sorgfältige qualitative Analyse und Ausführung einer Kalibestimmung. Von diesem Salpeter wurden 20,2 g in 1 Liter Wasser gelöst und davon mittelst Pipette 20 cc zur Analyse entnommen. Dieselbe Menge verdampft und bei 150° getrocknet ergab:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 0,4033 \text{ g} \\ \text{b) } 0,4037 \text{ g} \end{array} \right\} \text{Mittel: } 0,4035 \text{ g KNO}_3.$$

Für die Versuche No. 11—16 wurde die Salpeterlösung nicht pipettirt, sondern, der grösseren Genauigkeit halber, abgewogen unter Berücksichtigung des Umstandes, dass 20 cc im Mittel mehrerer Versuche 20,270 g wiegen. Bei allen Versuchen wurden 20 cc gesättigte Eisenchlorürlösung und 60 cc Salzsäure (von 1,124 spec. Gew.) zur Zersetzung benutzt.

D und E wurden beschickt mit 50 cc Wasserstoffsuperoxyd*) und 20 cc Sodalösung, die etwa 26 g Na_2CO_3 im Liter enthielt. Um den abzuziehenden Werth festzustellen, wurden diese Mengen Superoxyd und Sodalösung mit 20 cc Schwefelsäure versetzt, 10 Minuten gekocht und titirt:

- | | | |
|----|---------|-------------|
| a) | 1,20 cc | Ammoniak |
| b) | 1,20 « | « |
| a) | 1,20 cc | Natronlauge |
| b) | 1,20 « | « |
| c) | 1,20 « | « |

Die Titration mit Ammoniak liegt zeitlich auseinander von der mit Natron, es sind auch damals andere Präparate benutzt worden; die Uebereinstimmung in den abzuziehenden Werthen ist also nur eine zufällige. Dass die Versuche 1—4 niedrigere Resultate ergaben als die übrigen mit Natron titirten, liegt nicht an dem Ammoniak, sondern wohl darin, dass die Titerstellung zu der Zeit einen etwas anderen Werth ergeben hat. Es liegen die geringen Differenzen eben schon in den Grenzen der Versuchsfehler, die jede Titerbestimmung hat. Die Feststellung der Titer geschah immer in der Weise, dass einerseits der Gehalt der Schwefelsäure durch Fällung als Baryumsulfat bestimmt, andererseits reines, bei 150° getrocknetes kohlen-saures Natrium titirt wurde. Das Mittel aus Soda- und Baryttiter ergab dann den richtigen Werth.

Die beiden blinden Versuche No. 17 und 18 wurden in ganz gleicher Weise, mit denselben Mengen Eisenchlorür und Salzsäure und einem Kohlensäurestrom von gleicher Dauer angestellt, auch alle anderen Bedingungen wie bei den übrigen Versuchen eingehalten.

Bei Versuch No. 19 sind nur 25 cc und bei No. 20 nur $12\frac{1}{2}$ cc Wasserstoffsuperoxyd angewandt.

Bei No. 21 und 22 wurde je $\frac{1}{2}$ g reiner, salpetersäurefreier Rohrzucker zugesetzt, bei No. 21 wurde der Inhalt von B zurückgedrückt und noch eine Zeit lang gekocht, bei 22 geschah das nicht.

*) Nur die Versuche No. 19 und 20 machen eine Ausnahme.

No.	Angewandt	Verbrauchte	Lauge	Gefunden		Theoretisch	
	Salpeter	Lauge	nach Abzug von 1,20 cc	Gramm	o/o	Gramm	o/o
	<i>g</i>	<i>cc</i>		N	N	N	N
1	0,4035	25,75 NH ₃	24,55 NH ₃	0,05573	13,81	0,05601	13,88
2	0,4035	25,75 "	24,55 "	0,05573	13,81	"	"
3	0,4035	25,65 "	24,45 "	0,05550	13,75	"	"
4	0,4035	25,62 "	24,42 "	0,05543	13,74	"	"
5	0,4035	24,0 NaOH	22,8 NaOH	0,05586	13,84	"	"
6	0,4035	24,1 "	22,9 "	0,05610	13,90	"	"
7	0,4035	24,05 "	22,85 "	0,05598	13,87	"	"
8	0,4035	24,0 "	22,8 "	0,05586	13,84	"	"
9	0,4035	24,1 "	22,9 "	0,05610	13,90	"	"
10	0,4035	24,1 "	22,9 "	0,05610	13,90	"	"
11	0,2017	12,57 "	11,37 "	0,02786	13,81	0,02800	"
12	0,2017	12,6 "	11,4 "	0,02793	13,85	"	"
13	0,1009	6,92 "	5,72 "	0,01401	13,89	0,01400	"
14	0,1009	6,88 "	5,68 "	0,01392	13,79	"	"
15	0,0403	3,42 "	2,22 "	0,00544	13,50	0,00560	"
16	0,0403	3,45 "	2,25 "	0,00551	13,68	"	"
17	0	1,20 "	0,0 "	—	—	—	—
18	0	1,20 "	0,0 "	—	—	—	—
19	0,4035	23,97 "	22,82 *)	0,05591	13,85	0,05601	13,88
20	0,4035	23,80 "	22,67 **)	0,05554	13,76	"	"
21	0,4035	23,45 "	22,25 "	0,05451	13,51	"	"
22	+ ¹ / ₂ g Rohrzucker 0,2017	12,3 "	11,1 "	0,02719	13,48	0,02800	"
	+ ¹ / ₂ g Rohrzucker						

1 cc Ammoniak = 0,00227 g N.

1 cc Natronlauge = 0,00245 g N.

Man sieht aus den Zahlen, dass die Methode sehr genaue Resultate gibt, namentlich verweise ich auch auf die Versuche No. 13—16. Gerade bei den kleinen Mengen Salpeter müssten sich etwaige Fehler der Methode zeigen, hier müsste, wenn ein Uebergehen von Chlorwasserstoff stattfände, oder wenn der geringe Luftgehalt der Kohlensäure einen Einfluss hätte, ein constanter Fehler auftreten. Dass 0,0403 g Salpeter fast genau die Menge Stickstoff ergibt, wie es die Theorie verlangt, spricht sehr für die Brauchbarkeit der Methode und ich glaube nicht,

*) Der geringeren Menge Superoxyd entsprechend sind hier 1,15 cc Natronlauge abzuziehen.

**) Aus demselben Grunde sind hier 1,13 cc in Abzug gebracht.

dass irgend eine andere Methode das leistet. Auch in Bezug auf Sicherheit und Schnelligkeit dürfte sie den meisten übrigen überlegen sein; höchstens die Schlösing'sche Vergleichsmethode ist etwas schneller ausführbar, aber da man, um ein halbwegs genaues Resultat zu haben, das Mittel aus mehreren Bestimmungen verwenden muss, so ist dieser Vortheil illusorisch. Auch zur Controle des Chilisalpeters ist die vorgeschlagene Methode sehr geeignet. Jetzt ist aus Mangel an einfachen Methoden sehr oft die Refraction oder Differenzanalyse gebräuchlich. Dieselbe besteht bekanntlich darin, dass die Verunreinigungen bestimmt und unter Berechnung der Chloride und Sulfate als Natriumsalze abgezogen werden. Neuerdings hat Lunge*) darauf hingewiesen, dass im Handel Kali enthaltende Chilisalpeter vorkommen und dass dann diese Methode erhebliche Fehler ergeben könne, indem ein Gehalt an Kalisalzen auf Natron berechnet natürlich den Salpeter reicher an Stickstoff erscheinen lässt. Es hat überhaupt eine derartige Differenzmethode ihre Schattenseiten; einfach ist sie übrigens auch nur dann, wenn keine Sulfate zugegen sind; muss dagegen eine Schwefelsäurebestimmung ausgeführt werden, so dürfte die Analyse weit zeitraubender sein, als wenn man nach meiner Methode verfährt. Das Glühen mit Sand oder Kaliumchromat wird wohl selten noch ausgeführt. Die Methoden, die auf Reduction der Salpetersäure in alkalischer Lösung mit Zink und Eisen beruhen, liefern fehlerhafte Resultate, weil die feinen Bläschen bei der Wasserstoffentwicklung immer Lauge mit überreissen, ausserdem sind sie recht zeitraubend. Es bleiben also als gute Methoden nur diejenigen, die auf dem Princip der Schlösing'schen beruhen und die damit nahe verwandte Nitrometerprobe; die Nachtheile derselben habe ich schon oben besprochen.

Mag nun auch für die Chilisalpeteranalyse die eine oder andere Methode vorgezogen werden, so wird doch bei Bestimmung sehr kleiner Mengen Salpetersäure, und namentlich wenn organische Substanzen zugegen sind, nur die Wahl bleiben zwischen der Schlösing'schen Methode in der nur wenig veränderten, ursprünglichen Form (Auffangen über Quecksilber und oxydiren mit Sauerstoff) und zwischen der von mir in Vorschlag gebrachten. Bei einem Versuch dürfte sich die letztere bald Freunde erwerben, es wird nur der anscheinend etwas complicirte Apparat Manchen abschrecken. Es wird zweckmässig sein, denselben

*) Chemische Industrie 1886, p. 369.

für die ersten Versuche so abzuändern, dass die Bestimmung mit den Apparaten, die sich in jedem Laboratorium finden, ausgeführt werden kann. Man wird also den Dreiweghahn bei A durch 2 T-Röhren ersetzen, von denen die eine d mit b und die andere c mit a und mit der ersten T-Röhre verbindet. Ferner lässt sich B ganz gut durch ein Probirglas ersetzen und statt E kann man noch einen solchen Kolben wie D nehmen und einen Will-Varrentrapp'schen Absorptionsapparat oder Aehnliches anfügen. Wenn man häufiger Bestimmungen macht, wird man wohl die oben angegebene Einrichtung wählen, da sich die unbedeutenden Mehrkosten durch sichere und exactere Arbeit bald bezahlt machen.*) Ich glaube nicht, dass der Apparat noch wesentlich zu vereinfachen ist; wem das Einsaugen der Salpeterlösung etc. unangenehm ist, der kann durch eine dritte Bohrung ein Trichterrohr einführen.

Es bleibt mir nun noch übrig, einige Worte über den Einfluss der organischen Substanzen zu sagen. Man findet gewöhnlich die Angabe in der Litteratur, die Schlösing'sche Methode sei auch bei Gegenwart von organischen Substanzen brauchbar; nur von Wenigen wird darauf hingewiesen, dass dies nur in sehr engen Grenzen richtig ist.

Die Einwirkung der organischen Körper ist offenbar je nach ihrer Natur eine verschiedene, am schädlichsten scheinen mir die reducirenden Körper zu sein, so die Zuckerarten. Es wirken diese Substanzen zum Theil auf den Reductionsprocess, indem die Salpetersäure in andere Verbindungen, vielleicht freien Stickstoff, zerfällt, zum Theil können sie auch wohl das Stickoxyd mehr zurückhalten und, wie Warington (l. c.) annimmt, besonders beim Auffangen über Natronlauge ein Destillat bilden, welches Stickoxyd beträchtlich absorbiren soll. Was den ersten Punkt betrifft, so ist natürlich meine Methode den schädlichen Einwirkungen der organischen Substanzen ebenso ausgesetzt, wie alle auf dem Reductionsprocess basirenden Methoden. In Bezug auf den zweiten Punkt fällt aber dieser Fehler ganz oder fast ganz fort, denn die Kohlensäure treibt das Stickoxyd vollständig aus und ein alkalisches und überhaupt ein braun gefärbtes Destillat wird nicht gebildet. Das in B sich bildende Destillat kann leicht vor Beendigung der Bestimmung

*) Ich lege namentlich Werth darauf, dass Kautschukverbindungen möglichst vermieden oder unter Wasser angebracht sind, bis auf einige wenige; es werden dadurch Fehler durch Undichtigkeit des Apparats fast ausgeschlossen.

nach A zurückgedrückt und nochmals ausgekocht werden; doch halte ich auch dies kaum für nöthig.

Meine Untersuchungen über die Wirkungen der organischen Substanzen sind noch so wenig abgeschlossen, dass ich vorläufig nur die Versuche No. 21 und 22 anführe. Sie beweisen, dass schon ein Quantum von 0,5 g Zucker, wenn nicht beträchtliche, so doch merkliche Verluste herbeiführt. Ich halte es daher für gerathen, alle organischen Körper vorher so weit wie irgend möglich abzuscheiden. Bei den meisten Pflanzenextracten lässt sich das auch in ziemlich hohem Grade erreichen, wenn mit geeigneten Fällungsmitteln und mit Hülfe von Alkohol ein Extract bereitet wird. Es lässt sich so aus sehr zuckerreichen Stoffen ein fast oder ganz zuckerfreier Auszug erhalten. Bei der Zuckerrübe z. B. dadurch, dass man so viel Barythydrat zusetzt, dass sich ein dreibasisches Saccharat bildet, mit Alkohol versetzt, bis ein 40procentiger Weingeist entsteht, und einige Zeit digerirt. Das Filtrat ist dann frei von Rohrzucker und enthält andere organische Körper in kleinerer Menge. Baryt hat allerdings den Nachtheil, dass Baryumnitrat in starkem Weingeist wenig löslich ist, man darf also nicht zu viel Alkohol anwenden. Durch Kalk, dessen Salz löslicher ist, wird aber der Zucker nicht so vollständig gefällt.

In ähnlicher Weise, je nach Umständen modificirt, wird es meistens gelingen die schädlichen organischen Körper so weit abzuscheiden, dass man nach dem vorgeschlagenen Verfahren die Salpetersäure sicher bestimmen kann.

Bernburg, den 8. März 1888.

Ueber die Bestimmung des Rohrzuckergehaltes von Liqueuren, Conditorwaaren und Chocolade.

Von

F. Rathgen,

Assistent am chemischen Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.

Da eine Ermittlung des Rohrzuckergehaltes der bezeichneten Fabrikate bei der Ausfuhrvergütung derselben in Betracht kommen kann, so war es von Interesse, einige Versuche darüber anzustellen, ob dem gewöhnlichen Verfahren der polaristrobometrischen Zuckerbestimmung in dieser Richtung Schwierigkeiten entgegenstehen oder nicht. Wie sich zeigte,