

der letzten Tropfen Schwefelsäure nicht fortwährend umzurühren, sondern diess erst dann thut, nachdem man die Wirkung des Tröpfchens Schwefelsäure, wo solches hinfällt, beobachtet hat, indess die Flüssigkeit noch vom vorherigen Umrühren leicht bewegt ist. Während der Operation erhält man den Inhalt der Schale durch eine untergestellte Lampe auf etwa 100°. — So ausgeführt, mögen noch die Resultate einiger Versuche Stelle finden. Verwendet wurden eine Lösung von kohlensaurem Kali: 1 CC. = 0,036 Grm. kohlensaurem Kali und eine titrirte Schwefelsäure: 1 CC. entsprechend 0,038294 Grm. Schwefelsäure.

CC. der kohlens. Kalilösung	erforderten	CC. Schwefelsäure	100 CC. kohlens. Kalilösung enthalten Grm. kohlens. Kali
1. 5		2,85	3,662
2. 10		5,6	3,598
3. 20		11,2	3,598
4. 25		14,0	3,598
5. 30		16,9	3,619

berechnet: 3,6 Grm.

Aachen, den 19. November 1862.

## Ueber eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure.

Von

**A. Vernon Harcourt.** <sup>1)</sup>

Im Laufe einiger Untersuchungen über die alkalischen Hyperoxyde <sup>2)</sup> hatte ich Veranlassung, die Menge Stickstoff in einer Mischung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali zu bestimmen. Da für diesen Zweck keine passende Methode vorlag, so war ich genöthigt, auf dem Wege des Experimentes eine solche aufzusuchen. Die, zu welcher ich gelangte und welche sich in der bereits erwähnten Abhandlung kurz mitgetheilt findet, gibt sehr genaue Resultate und wird sich bei der Bestimmung der Nitate und Nitrite, womit diese auch immer gemischt sein mögen, nützlich erweisen.

Unterdessen ist eine Methode von Prof. Sch ulze <sup>3)</sup> publicirt worden, die sich nur in einem wichtigen Punkte von der von mir befolgten unterscheidet, nämlich in der Anwendung platinirten Zink's an Stelle

<sup>1)</sup> Von dem Verfasser in englischer Sprache mitgetheilt.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. Vol. 16, p. 289.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1861. Nr. 53.

von Zink und Eisen. Eine kurze Mittheilung über diese letztere Methode und ihre Resultate wird indessen auch jetzt noch gestattet sein. —

Es war schon lange bekannt, dass beim Erhitzen von Salpeter mit einem Ueberschusse von Kali, Zink und Wasser, Ammoniakgas entwickelt wird; aber die auf diesem Wege bewirkte Umwandlung ist unvollständig. Bei zahlreichen Versuchen, welche in der Hoffnung angestellt wurden, auf diese Reaction eine quantitative Bestimmung zu gründen, wurde das gebildete Ammoniak aufgefangen und bestimmt, es betrug nur etwa  $\frac{3}{4}$  der Menge, welche der angewandte Salpeter hätte liefern müssen. Eine Abänderung der Verhältnisse von Zink und Kalilösung verbesserte das Resultat eben so wenig, als eine grössere oder geringere Concentration der Kalilösung. Unter keinen Bedingungen blieb sich die Relation genügend gleich, um eine jene ausdrückende empirische Zahl zu liefern. Salpeter, in einer Verbrennungsröhre mit einer Mischung von Zinkpulver und Natronkalk erhitzt, gab nur eine Spur Ammoniak.

Es ist, soviel ich weiss, von Griffin <sup>1)</sup> beobachtet worden, dass, wenn man eine mässig concentrirte Kalilösung auf eine Mischung von Zink und Eisen giesst, Wasserstoff entwickelt wird, selbst ohne Anwendung von Hitze. Diese Einwirkung ist elektrolytischer Art; das Zink wird oxydirt, und der Wasserstoff bildet sich auf der Oberfläche des Eisens. Eine ähnliche Wirkung wird beobachtet, wenn Platin, Kupfer oder Zinn statt Eisen angewandt wird; aber die Wirkung dieser Metalle ist weniger energisch. Durch Hinzufügung eines Nitrates zu der Wasserstoff entbindenden Mischung erfolgt eine sofortige Ammoniakentwicklung. Diese Reaction gibt ein gutes Mittel ab, um qualitativ die Gegenwart von Salpetersäure oder salpetriger Säure nachzuweisen. Die zu prüfende Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen gebracht und in ein Reagenrohr gegeben, welches 2—3 Grm. einer Mischung granulirten Zink's und blanker Eisenfeile enthält. Eine kleine Menge (5 oder 6 CC.) einer concentrirten Kalilösung wird hinzugefügt und die Masse zum Kochen erhitzt. Die üblichen Reagentien auf Ammoniak werden alsdann an die Oeffnung des Röhrchens gebracht. 0,005 Grm. so behandelten Salpeters geben eine deutliche Reaction mit geröthetem Lackmuspapier. Die Anwendung von Jodkalium - Jodquecksilberlösung macht diese Reaction noch empfindlicher. Die Mischung wird 5—10 Minuten hindurch schwach erhitzt, und die entwickelten Gase in eine kleine Menge verdünnter Salzsäure geleitet. Diese wird dann

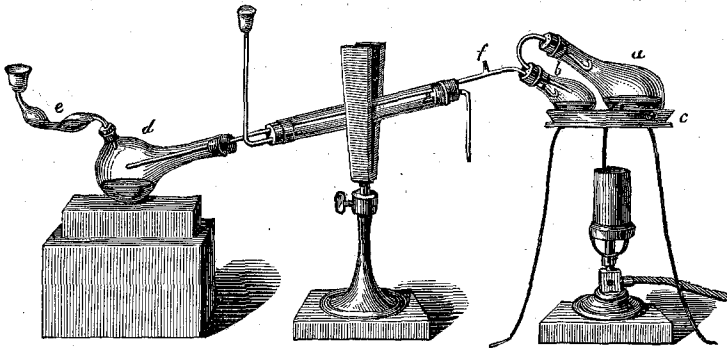
---

<sup>1)</sup> Griffin's Chemical Recreations p. 231.

mit Kalilauge übersättigt und mit einem Tropfen Jodkalium - Jodquecksilberlösung geprüft: 0,001, 0,0005 und selbst noch 0,0001 Grm. Salpeter gaben bei dieser Behandlung noch eine deutliche rothe Färbung.

Den Apparat, welchen ich zur quantitativen Bestimmung angewandt habe, stellt Figur 2. in  $\frac{1}{8}$  der natürlichen Grösse dar.

Fig. 2.



Die Flasche a, welche 200 CC. fasst, dient zu der durch wechselseitige Einwirkung von Salpetersäure, Zink, Eisen, Kali und Wasser eintretenden Ammoniakentwicklung. Sie ist durch ein gebogenes Rohr, welches an seinem Ende nach aufwärts umgebogen ist, mit dem Kölbchen b verbunden, und beide sind so gestellt, dass sie einen beträchtlichen Neigungswinkel auf dem Sandbad c bilden. Das Kölbchen wird mit einem Kühlapparate verbunden, welcher in die tubulirte Vorlage d mündet. Am oberen Theil des Kühlrohrs befindet sich ein kleiner Tubus f, welcher während der Destillation durch einen Kautschukstopfen verschlossen wird. Die Röhre e, welche mit 2 oder mehreren Kugeln und an ihrem oberen Ende mit einer trichterförmigen Erweiterung versehen ist, hat die in der Figur abgebildete Form. Sie ist in den Tubulus der Vorlage mittelst eines durchbohrten Kautschukstopfens eingepasst, welcher, ein wenig gefettet, einen dichten und Drehung der Röhre zulassenden Verschluss liefert. Zur Aufnahme und Bestimmung des Ammoniak's wird titrirte Schwefelsäure angewandt, und der Ueberschuss davon alsdann durch titrirte Kalilauge zurückgemessen.

Die Art der Ausführung des Versuchs ist folgende:

Das Trichterrohr e wird in eine verticale Lage gebracht, indem man es in der Tubulatur um einen Halbkreis dreht, alsdann lässt man aus einer Bürette eine Quantität titrirter Säure in die Vorlage fließen und zwar mehr, als zum Binden des gebildeten Ammoniak's

nöthig ist, und gibt endlich, um den Gang der Operation erkennen zu können, etwas Lackmustinctur hinzu. Die Trichterröhre wird dann wieder in ihre horizontale Lage zurückgebracht, ihre Kugeln bis zur passenden Höhe mit etwas titrirter Säure gefüllt und nun die Menge der verbrauchten Säure an der Bürette abgelesen. Jetzt nimmt man die Flasche *a* weg, während ihre Röhre sammt Stopfen, sowie die etwas Wasser enthaltende kleine Kochflasche auf dem Sandbade in unveränderter Lage bleiben, und beschickt jene mit ungefähr 50 Grm. fein granulirten Zink's und mit halb soviel Eisenfeilspänen, welche durch Sieben und darauf folgendes Glühen in einem verschlossenen Tiegel gereinigt worden sind; dann fügt man eine gewogene Portion des zu prüfenden Salpeters nebst einer zu dessen Lösung genügenden Menge Wasser und zuletzt ein gemessenes Volum Kalilauge hinzu, welche frei von Salpeter ist. Unmittelbar darauf wird die Flasche *a* wieder mit *b* verbunden.

Es ist wesentlich, dass die angewandten Mengen der Metalle und des Kali's bei weitem grösser genommen werden, als sie der Theorie nach zur vollständigen Umwandlung der Salpetersäure erforderlich sind. Bei meinen Versuchen habe ich gewöhnlich etwa 0,5 Grm. Salpeter angewandt, ferner 20 CC. Wasser und 20 CC. einer Kalilauge von 1,3 spec. Gew. — Vorausgesetzt, dass die Menge des Kali's genügt, ist die Stärke seiner Lösung unwesentlich, da die Flüssigkeit bei der Destillation alle Concentrationsgrade durchläuft. Am Anfange der Operation darf sie jedoch nicht zu concentrirt sein.

Man erhitzt jetzt den Theil des Sandbades, welcher sich unmittelbar unter der grossen Flasche befindet, so dass die Flüssigkeit allmählich zum Kochen kommt. Wenn die Luft- und Wasserstoffblasen die Flüssigkeit in *e* ruhig passiren, so ist ein Verlust an Ammoniak nicht zu befürchten. Sobald die Destillation begonnen hat, stellt man die Lampe so, dass das Wasser in dem Kölbchen *b* gelinde siedet. Die Flüssigkeit wird so in einer Operation zweimal destillirt und die Spuren Kali, welche aus der Flasche *a* übergehen, werden vollständig in der Flasche *b* zurückgehalten. Das Ende der beiden Ausgangsröhren ist zur weiteren Sicherheit ausgezogen und zu einem Haken aufgebogen. Wiederholte Versuche haben gezeigt, dass bei dieser Construction und bei langsamer Destillation alle nicht flüchtigen Körper zurückgehalten werden. Die Menge der Flüssigkeit in der Flasche *b* kann durch Stellung der Lampe regulirt werden. Die Destillation, welche 1—2 Stunden beansprucht, erfordert nur zeitweise Aufmerksamkeit, und es kann jene beendigt werden, wenn Wasserstoff, welcher beim Concentrir-

terwerden der Kalilauge in grösserer Menge entbunden wird, die Kugelhöhre *e* 5 — 10 Minuten lang gleichmässig passirt hat. Sobald die Flüssigkeit in *e* beim Erkalten des Apparates nach *d* zurückgestiegen ist, nimmt man den Kautschukstopfen von *f* weg und lässt einen Strahl Wasser durch das Kühlrohr fließen, um so zu verhindern, dass an den Wandungen des Rohrs Ammoniak zurückgehalten wird. Man gibt jetzt der Röhre *e* durch Umdrehen ihre verticale Stellung, spült sie zwei bis dreimal mit Wasser aus, nimmt sie alsdann weg und verschliesst den Tubus durch einen Kork. Nachdem schliesslich die Vorlage abgenommen und der untere Theil des Kühlrohres äusserlich abgespült worden, setzt man von der titrirten Kalilösung zu bis zum Eintreten des Farbenwechsels. Statt der titrirten Schwefelsäure kann man auch Salzsäure vorschlagen und das Ammoniak dann durch Platinchlorid fällen, jedoch gibt die volumetrische Methode vollkommen scharfe Resultate.

Das in der Gasentwicklungsflasche zurückbleibende Zink und Eisen braucht nur mit Wasser, verdünnter Säure und wiederum mit Wasser abgespült zu werden, um für eine zweite Bestimmung anwendbar zu sein. Einmal gebrauchte Metalle entwickeln zwar weit langsamer Wasserstoff, als blankes Zink und frisch geglühtes Eisen, aber die Ammoniakentwicklung erfolgt so gut mit jenen, als mit diesen. Man kann bestimmt behaupten, dass die Gegenwart von Salzen, welche ohne Einwirkung auf kaustisches Kali oder Zink und Eisen sind, auch keinen störenden Einfluss auf die Reaction ausübt, welche der Bestimmungsweise zu Grunde liegt. Versuche wurden angestellt mit gewogenen Mengen Salpeter, welchem in verschiedenen Verhältnissen schwefelsaures Kali und Chlornatrium beigemischt worden waren. Die Gegenwart dieser Salze übte auf das Resultat keinen Einfluss aus.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in anderen Salzen, als in den Alkalinitraten, wird in manchen Fällen eine vorbereitende Behandlung nöthig. Ich habe nur mit salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Bleioxyd Versuche angestellt. Ersterer kann genau so wie salpetersaures Kali behandelt werden und mit gleich gutem Resultate. Der kohlen saure Baryt, welcher sich bei Zusatz der Kalilauge abscheidet, ist — wie zu erwarten — ohne Einfluss auf die Reaction. Salpetersaures Bleioxyd dagegen liefert bei directer Bestimmung einen kleinen Fehler. In fünf Versuchen wurden anstatt 8.45 Proc. Stickstoff folgende Zahlen gefunden: 7.78, 7.83, 8.09, 8.28, 8.11. Dieser Fehler ist möglicherweise durch das auf der Oberfläche des Zinks ausgeschiedene Bleioxyd bewirkt worden. Er würde gewiss nicht stattgefunden haben, wenn das Blei zuerst durch schwefelsaures Kali abgeschieden worden wäre.

Zum Schlusse führe ich einige Bestimmungen an, welche nach der beschriebenen Methode ausgeführt worden sind. Es wurde eine Lösung von reinem Salpeter dargestellt, und zu jedem Versuche 10 CC. derselben angewandt. Zur Trockene verdampft hinterliess diese Menge einen Rückstand, welcher 0.3838 Grm. wog. 1 CC. der angewandten titrirten Säure entsprach einer 0.002084 Grm. Stickstoff enthaltenden Menge Ammoniak.

In sechs Versuchen war die Zahl der verbrauchten CC. Säure folgende:

1) 25.7	4) 25.4
2) 25.3	5) 25.4
3) 25.3	6) 25.6

oder im Mittel: 25.45 CC. Der Gesamtbetrag des gefundenen Stickstoffes ist daher 0.05304 oder 13.82 Proc.; die Theorie verlangt 13.86.

In acht weiteren Versuchen, welche mit derselben titrirten Säure angestellt wurden, betrug die bei jedem Versuche angewandte Menge Salpeter 0.4986 Grm.

Die Zahl der verbrauchten CC. Säure war:

1) 33.15	5) 33.05
2) 32.90	6) 33.10
3) 33.10	7) 33.15
4) 33.20	8) 33.20

oder im Mittel 33.1; die Gesamtmenge Stickstoff ist daher 0.069 oder in Procenten 13.83.

## Ueber die quantitative Bestimmung des Arsens, resp. der Arsensäure.

Von

**G. C. Wittstein.**

Bei den Untersuchungen über die Zusammensetzung des käuflichen Schweinfurter Grüns, welche vor einigen Jahren Herr Dr. N. Reitler auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung anstellte, <sup>1)</sup> wiederholte sich u. A. auch oft die quantitative Bestimmung des in dieser Farbe enthaltenen Arsens. Ueber die Art und Weise dieser Bestimmung konnten wir nicht in Zweifel sein, aber es erhoben sich Anfangs Schwierigkeiten über die genaue Feststellung des Zustandes, in welchem die arsensaure Ammoniak-Magnesia gewogen werden sollte.

<sup>1)</sup> Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie VII. 359.