

84. C. Rammelsberg: Ueber das Verhalten der Bleikammerkrystalle gegen Wasser.

(Vorgetr. vom Verf.)

Die eigenthümliche Verbindung, welche man mit dem Namen „Bleikammerkrystalle“ bezeichnet, bildet sich auf verschiedene Weise:

1) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf salpetrige Säure. In diesem Fall entstehen ausserdem Salpetersäure und Stickstoffoxyd, zufolge der Wirkung von Wasser auf überschüssige salpetrige Säure:



2) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Stickstoffdioxyd (sog. Untersalpetersäure). Hierbei entsteht nur noch Salpetersäure:



3) Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf überschüssiges Stickstoffdioxyd bei Gegenwart von wenig Wasser. Hierbei wird Stickstoffoxyd frei:



Die letzte Weise ist bekanntlich diejenige, auf welche sich die Verbindung bei dem Prozess der Schwefelsäurefabrikation erzeugt, für welchen sie seit langer Zeit grosse Bedeutung erlangt hat.

Clément und Desormes, welche sie 1805 zuerst beobachteten, hielten sie für eine Verbindung von Schwefelsäure und Stickstoffoxyd, und später hat auch A. Rose dieselbe Ansicht vertreten. Thomson glaubte, es sei schweflige Säure und Salpetersäure; Gaultier de Claubry, Henry u. A. nahmen darin neben Schwefelsäure salpetrige Säure an; Weltzien endlich behauptete, es sei eine Verbindung von Schwefelsäure und von Stickstoffdioxyd. Man sieht also, dass fast alle Oxyde des Stickstoffs hier vertreten sind.

Die älteren Analysen der Bleikammerkrystalle konnten über ihre Natur keinen sicheren Aufschluss geben, weil theils die Unterscheidung von $N^2 O^3$ und $N^2 O^4$ erst seit Dulong's und Péligot's Arbeiten scharf durchgeführt ist, theils die älteren Methoden der Analyse unzureichend waren.

Nachdem De la Provostaye gezeigt hatte, dass schweflige Säure und Stickstoffdioxyd in wasserfreiem Zustande unter stärkerem Druck die feste Verbindung $S^2 N^2 O^3$ und salpetrige Säure bilden, ein Vorgang, der nach neueren Erfahrungen ebenso leicht erfolgt, wenn beide Körper gasförmig ein erhitztes Rohr durchströmen, wies R. Weber vor 10 Jahren die wahre Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle

nach,^{*)} indem er zeigte, dass sie gleichsam ein Hydrat jener Verbindung sind:



Weber hat alle Bestandtheile der Verbindung bestimmt, insbesondere hat er festgestellt, dass sie salpetrige Säure $\text{N}^2 \text{O}^3$ enthält, nicht aber Stickstoffoxyd oder Stickstoffdioxyd.

Freilich stehen diesen Versuchen andere von Weltzien^{**)} gegenüber, welche ein anderes Verhältniss der Elemente zeigen, und ihren Urheber zu der Behauptung veranlassten, die Verbindung enthalte Stickstoffdioxyd.

Es mögen hier die Resultate beider Untersucher nebeneinandergestellt folgen:

Weber.

HSNO ³		
Berechnet.		Gefunden.
H = 1 =	0,78	1,05 — 1,16
S = 32	25,20	25,56 — 26,04
N = 14	11,02	10,0 — 10,3
5O = 80	63,00	
	127	
	100.	

oder:

H ² O = 18 =	7,1	9,5 — 10,5
2SO ³ = 160	63,0	63,9 — 65,1
2NO = 60	23,6	
O = 16	6,3	5,8 — 6,3
	254	
	100.	

Weltzien.

a) Aus Schwefelsäure und Stickstoffdioxyd.



Berechnet.		Gefunden.
4H = 4 =	1,09	1,24 — 1,46
3S = 96	26,09	25,49 — 25,62
2N = 28	7,61	7,40 — 7,48
15O = 240	65,21	
	368	
	100.	

oder:

2H ² O = 36 =	9,78	11,17 — 13,14
3SO ³ = 240	65,22	63,72 — 64,05
2NO = 60	16,30	
2O = 32	8,70	
	368	
	100.	

^{*)} Berichte d. Berl. Akad. d. Wiss. 1862, 121.

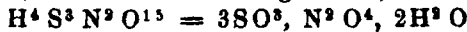
^{**)} Ann. Chem. Pharm. 116, 218.

b) Aus Schwefelsäure und salpetriger Säure (nach Fritzsche dargestellt):

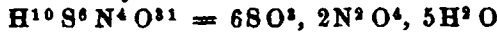
Gefunden.

S 26,42 — 26,92 = SO² 66,05 — 67,3
N 9,98 — 10,55

Während Weltzien der nach b) dargestellten und unvollständig analysirten Verbindung die Formel HSNO⁵, d. h. die von Weber gefundene giebt, würde die Verbindung nach a) ihm zufolge



sein, wiewohl die Analysen besser mit

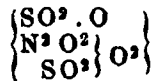


stimmen.

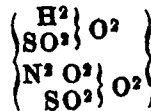
10H = 10	=	1,32	=	H ² O	11,93
6S = 191		25,46	=	SO ²	63,66
4N = 56				N ² O ⁴	24,41
31O = 496					100.
		<u>754</u>			

Man könnte vermuthen, die von Weltzien dargestellte Substanz a sei eine andere wie die von Weber, allein einmal hat Letzterer sie auf dieselbe Art erhalten, und dann hat sich, wie weiterhin nachzuweisen sein wird, bei den verschiedenen Bereitungsweisen immer nur eine und dieselbe Art von Bleikammerkrystallen ergeben, und zwar von der von Weber gefundenen Zusammensetzung. Es ist daraus zu schliessen, dass bei Weltzien die Stickstoffbestimmung unrichtig, viel zu niedrig, ausgefallen sein muss, wie auch seinen Versuchen der Vorwurf zu machen ist, dass die Sauerstoffbestimmung fehlt.*)

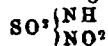
Es ist meine Absicht nicht, hier auf die Constitution der Bleikammerkrystalle und der wasserstofffreien Verbindung von De la Provostaye einzugehen, es mag blos bemerkt werden, dass sich letztere als



betrachten lässt, die Bleikammerkrystalle aber als



*) In dem Lehrbuche von Roscoe (deutsche Bearbeitung v. Schorlemmer, S. 104) wird den Bleikammerkrystallen die ganz irrthümliche Formel



beigelegt, welche 22 pCt. Stickstoff voraussetzt.

angesehen werden können. Ich möchte nur das Verhalten der letzteren gegen Wasser zur Sprache bringen, weil die vorhandenen Angaben in diesem Punkte offenbar mangelhaft sind.

A. Rose,*) welcher durch Einleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure (bei Ausschluss der Luft) eine Absorption von jenem und zuletzt die Bildung eines festen weissen Körpers beobachtete, fand, dass dieser ebenso, wie der aus Schwefelsäureanhydrid und Stickstoffoxyd dargestellte (H. Rose's schwefelsaures Stickstoffoxyd) und wie die Bleikammerkrystalle beim Auflösen in Wasser Stickstoffoxyd entwickelt, dass aber die Auflösung aller dieser Substanzen keine Salpetersäure enthält, weshalb er sie für Verbindungen von Schwefelsäure mit Stickstoffoxyd erklärte. Die Prüfung auf Salpetersäure bestand darin, dass die kurze Zeit gekochte Auflösung mit Schwefelsäure und Eisenvitriol keine Färbung hervorbrachte. Sie hatte dann auch die Eigenschaft verloren, übermangansaures Kali zu entfärben, was A. Rose als ein Zeichen betrachtete, dass das aufgelöste Stickstoffoxyd vollständig ausgetrieben war.

Diese Angaben sind in mehr als einer Hinsicht auffällig. Zunächst die Absorption des Stickstoffoxyds durch Schwefelsäure. Auch O. Henry und Plisson haben diese Thatsache behauptet, während Berzelius und Gay-Lussac ganz im Gegentheil jede Wirkung beider Körper in Abrede stellen. Auch ich habe zu verschiedenen Zeiten reines Stickstoffoxydgas durch Schwefelsäure geleitet, aber niemals eine Absorption wahrnehmen können.

Was dann die aus Schwefelsäureanhydrid und Stickstoffoxyd entstehende feste Verbindung betrifft, so hat bekanntlich Brüning**) bewiesen, dass sie unter gleichzeitigem Freiwerden von schwefeliger Säure entsteht, und mit der von De la Provostaye identisch, d. h. $S^3 N^2 O^9$, oder gleichsam $\left. \begin{matrix} 2SO^2 \\ N^2 O^3 \end{matrix} \right\}$ ist. H. Rose selbst sagt aber***), dass die wässrige Auflösung der Substanz Salpetersäure enthalte.

Die Angaben der Chemiker über die Menge des Stickstoffoxyds, welche die Bleikammerkrystalle bei ihrer Zersetzung durch Wasser entwickeln, sind sehr abweichend.

Nach Thomson wären es 12 Prozent, nach Henry nur 5,27 Prozent. Jener behauptet, die Auflösung enthalte keine, Dieser, sie enthalte 9,3 pCt. Salpetersäure.

Auf meine Veranlassung hat Hr. Dr. Philipp eine Reihe von Versuchen in dieser Hinsicht angestellt. Es wurden 4,8 — 5,0 —

*) Pogg. Ann. 50, 161.

**) Ann. Chem. Ph. 98, 377.

***) Pogg. Ann. 47, 606.

5,4 — 5,5 pCt. Stickstoffoxyd erhalten. Nimmt man 5,5 an, so entspricht dies 2,57 pCt. Stickstoff, und da die Krystalle selbst 11,02 desselben enthalten, so würden 23,3 pCt. des gesammten Stickstoffgehalts in Form von Stickstoffoxyd entwickelt.*)

Hierbei ist auf diejenige Menge Stickstoffoxyd keine Rücksicht genommen, welche im Wasser aufgelöst bleibt. Dieselbe ist sehr gering, wie schon die älteren Angaben über die Löslichkeit des Gases vermuthen lassen, insofern 100 C. C. Wasser nach H. Duvy 10, nach Henry 5, nach Dalton 4 C. C. Stickstoffoxyd auflösen.

Weber behauptet, dass reines Stickstoffoxydgas das Jodkalium nicht zersetze. Bei meinen Versuchen wurde das Gas in einem Apparat entwickelt, durch welchen ein Strom von Wasserstoffgas längere Zeit geleitet war, und es wurde dann durch Waschflaschen geführt, bevor es in das zur Prüfung bestimmte Wasser trat. Die wässrige Lösung färbt sich durch Jodkalium nur gelblich, kaum vergleichbar der Wirkung von salpetriger Säure, und sicherlich rührt diese Reaction von dem nicht zu vermeidenden Einfluss des Sauerstoffs her.

Man kann daher wohl sagen, dass die Bleikammerkrystalle beim Auflösen in Wasser $\frac{1}{4}$ ihres Stickstoffs als Stickstoffoxyd verlieren.

Schon hierdurch werden alle früheren Behauptungen widerlegt, wonach in dieser Auflösung keine Salpetersäure enthalten sein soll. Allein, es ist ebenso unrichtig zu behaupten, dass der Rest des Stickstoffs bloß in Form von Salpetersäure vorhanden sei. Im Gegentheil, die Auflösung der Bleikammerkrystalle enthält neben dieser eine bedeutende Menge von salpetriger Säure.

Man glaubt häufig, salpetrige Säure habe in Wasser keinen Bestand, allein dem ist nicht so. Weber hat gefunden**), dass Péligot's Behauptung, Stickstoffdioxyd zersetze sich mit Wasser gänzlich in Stickstoffoxyd und Salpetersäure, unrichtig ist, und dass hierbei, selbst wenn das Wasser 40° hat, salpetrige Säure aufgelöst wird, welche sich sogar in der bis zum Kochen erhitzten Flüssigkeit noch nachweisen lässt.

Sättigt man die wässrige Auflösung der Bleikammerkrystalle, nachdem sie durch Erwärmen vom Stickstoffoxyd befreit ist, mit kohlen-saurem Baryt, filtrirt und dampft sie ab, so erhält man ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem Baryt, welches gegen Schwefelsäure, gegen Jodkalium oder übermangansaures Kali, gegen Schwefelwasserstoff und chromsaures Kali sich so verhält, wie salpetrigsaure Salze.

*) Es ist die Angabe (diese Ber. V, S. 285), dass die Bleikammerkrystalle durch Wasser (bei Gegenwart von Luft) bloß salpetrige Säure entwickeln, nicht korrekt.

**) Pogg. Ann. 127, 548.

Es wurden 4,02 Bleikammerkrystalle in dieser Art behandelt, und dabei auch der schwefelsaure Baryt = 7,563 bestimmt, was $2,6 \text{ SO}^3 = 64,67 \text{ pCt.}$ der Krystalle = $25,83 \text{ pCt.}$ S ausmacht (berechnet 25,2). Die Auflösung hinterliess 3,098 scharf getrockneter Barytsalze, aus welchen $3,07 \text{ Ba SO}^4 = \text{Ba } 1,805 = 58,3 \text{ pCt.}$ der Salze erhalten wurden.

Da $\text{Ba N}^2 \text{ O}^6 = 52,5$ und $\text{Ba N}^3 \text{ O}^4 = 59,8 \text{ pCt. Ba}$ sind, so lässt sich leicht berechnen, dass 100 Th. der Salze aus 20 Nitrat und 80 Nitrit bestanden.

Hiernach haben 100 Th. Bleikammerkrystalle

$$\begin{array}{r} 6,38 \text{ N}^2 \text{ O}^5 = \text{N } 1,65 \\ 20,47 \text{ N}^3 \text{ O}^3 = \text{ „ } \underline{7,54} \\ \hline 9,19 \end{array}$$

gegeben.

Fügt man dazu 2,57 Stickstoff, welche in Form von NO frei werden, so ist die Gesamtmenge des Stickstoffs = $11,76 \text{ pCt.}$, d. h. $0,74 \text{ pCt.}$ grösser als die Rechnung fordert.

Man sieht, dass diese sehr indirekte Stickstoffbestimmung nicht schlechter ist als die direkte, welche in Weber's Versuchen im besten Falle $0,72 \text{ pCt.}$ zu wenig gegeben hat. Ich habe sie dadurch zu vereinfachen versucht, dass ich die wässrige Auflösung der Krystalle mit Baryumsperoxyd übersättigte und erhitze.

Durch die Barytbestimmung ergaben sich $27,53 \text{ pCt. N}^2 \text{ O}^5 = 7,14 \text{ N}$, was mit den $2,57 = 9,71$ ist, etwas zu wenig, weil ein Theil der salpetrigen Säure durch Ba O^2 nicht oxydirt sein mag.

Um zu erfahren, wie sich das Verhältniss der beiden Säuren in höherer Temperatur gestalten würde, unterwarf ich die Auflösung von 7,8 Bleikammerkrystallen der Destillation und leitete die Dämpfe in Wasser. Die Destillation wurde bis zur Hälfte der Auflösung fortgesetzt. Aus dem Destillat liessen sich $0,674$ Barytsalze = $0,611 \text{ Ba SO}^4$, aus dem Rückstand $4,475$ von jenen = $4,095 \text{ Ba SO}^4$ gewinnen. Der Gehalt an Ba macht also in den Salzen des Destillats $53,3$, in denen des Rückstandes $53,8$ aus, und hieraus berechnet sich, dass jene 88 pCt. Nitrat und 12 pCt. Nitrit, diese 82 Nitrat und 18 Nitrit enthielten.

Dieser Versuch mag nur zum Beweise dienen, dass die Auflösung der Bleikammerkrystalle so viel salpetrige Säure enthält, dass selbst nach längerem Kochen ein Theil derselben nicht verflüchtigt ist.

Wenn nun auf Grund des oben mitgetheilten Versuchs der Stickstoff der Bleikammerkrystalle bei ihrer Zersetzung durch Wasser

$$\begin{array}{r} \text{zu } 2,57 = 22 \text{ pCt. als Stickstoffoxyd} \\ 1,65 = 14 \text{ „ „ Salpetersäure} \\ 7,54 = 64 \text{ „ „ salpetrige Säure} \end{array}$$

erscheint, und man erwägt, dass Salpetersäure und Stickstoffoxyd aus der Wirkung von einem Theil der salpetrigen Säure auf Wasser hervorgehen, also in dem Verhältniss $\text{HNO}^3 : 2\text{NO}$ stehen müssen, so wird es wahrscheinlich, dass $\frac{1}{2}$, also über die Hälfte der salpetrigen Säure als HNO^3 aufgelöst bleibt, und dass die Stickstoffmengen, welche zur Bildung von 4NO , N^2O^5 und $5\text{N}^2\text{O}^3$ gehören, sich auf die 11 pCt. der Bleikammerkrystalle folgendermassen vertheilen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} &= 2,75 \text{ zu Stickstoffoxyd} \\ \frac{1}{8} &= 1,37 \text{ „ Salpetersäure} \\ \frac{3}{8} &= 6,88 \text{ „ salpetriger Säure.} \end{aligned}$$

Zersetzt man die Bleikammerkrystalle durch eine Auflösung von Jodkalium, so liefern sie nach einem Mittel von vier Versuchen des Hrn. Dr. Philipp 19 pCt. Stickstoffoxyd, also fast drei und halbmal soviel als mit Wasser. In diesem Fall werden 8,84 Stickstoff, d. h. 80 pCt. der gesammten Stickstoffmenge in Form dieses Gases frei. In der That machen $\frac{1}{4}$ des Stickstoffs 9,6 pCt. in den Krystallen aus.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass nach De la Provostaye auch die wasserstofffreie Verbindung $\text{S}^2\text{N}^2\text{O}^9$ mit Wasser nur 6,17 pCt. Stickstoffoxyd = 3,13 Stickstoff entwickelt. Da sie 11,86 pCt. desselben enthält, so machen jene 26,4 pCt. der gesammten Stickstoffmenge aus, ziemlich übereinstimmend mit den Bleikammerkrystallen.

85. H. Schwanert: Ueber Bestimmung der Harnsäure.

Eingegangen am 26. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei Bestimmungen von Harnsäure sowohl im Harn einer an lienaler Leukämie leidenden Frau, als im Harn Gesunder hat E. Salkowski*) gefunden, dass Harnsäure aus Harn durch Salzsäure nicht vollständig gefällt werde, dass der gelöst bleibende Theil derselben jedoch aus dem hinterher mit Ammoniak übersättigten, und darauf filtrirten Harn mit Silberlösung gefällt, aus dem in Wasser vertheilten Niederschlag durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Lösung gebracht, und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt werden könne. Nach Salkowski muss bei genauen Harnsäurebestimmungen im Harn stets der mit Salzsäure direct aus Harn gefällten Harnsäure diese hinterher durch Silberlösung gefällte hinzu gerechnet werden; nach ihm sollen alle bisher ausgeführten Harnsäurebestimmungen wenig genau sein, da sie nur die aus Harn mit Salzsäure gefällte, nicht auch die gelöst bleibende Harnsäure berücksichtigen.

*) Virchow's Archiv, 52, 60.