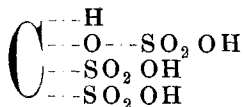


die für die Aethionsäure vorgeschlagene Bezeichnung acceptirt, den Namen Bisulfo-Methylschwefelsäure führen würde.



In der That ist es mir auch gelungen, die Existenz dieser Säure experimentell nachzuweisen.

Verdünnt man den mit Schwefelsäure-Anhydrid in der Kälte übersättigten Methylalkohol mit Wasser, neutralisirt gleich, ohne vorher zu kochen, mit Bleicarbonat, entfernt das Blei aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und kocht nun längere Zeit, so tritt eine bedeutende Menge Schwefelsäure aus, die im Verhältniss zur Ausbeute an Oxymethandisulfonsäure steht. Vorläufig habe ich auf genauere Untersuchung dieser Säure Verzicht geleistet.

In derselben Weise wie Meves<sup>1)</sup> aus dem isäthionsauren Kalium und rauchender Schwefelsäure die Oxyaethandisulfonsäure erhielt, ist es mir auch gelungen, das oxymethanmonosulfonsaure Kalium in oxymethandisulfonsaures Kalium überzuführen. Es genügt, ca. 4--5 Std. im Wasserbade zu erhitzen.

Ich glaube, dass es auch möglich sein wird, durch höheres oder längeres Erhitzen zu der von Albrecht<sup>2)</sup> aus methylmercaptantrisulfonsaurem Kalium mit Brom erhaltenen Oxymethantrisulfonsäure (Methylalkoholtrisulfonsäure) zu gelangen.

Die weitere Untersuchung dieser Säuren behalte ich mir vor.

## 286. Ferd. Tiemann: Zur Beurtheilung der Methoden zur Wasseranalyse.

(Fortsetzung.)

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXII.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

### Bestimmungen der Salpetersäure.

Die grosse Anzahl von Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure in Vorschlag gebracht worden sind, und die noch zahlreicheren Modificationen einzelner, im Allgemeinen als gut befundener Verfahrensweisen zeigen zur Genüge, dass diese Bestimmung, wenigstens unter Umständen, mit bedeutenden Unsicherheiten oder Unbequemlichkeiten behaftet ist; jeder in dieser Richtung arbei-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 196.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXI, 129.

tende Chemiker hat diese Bemerkung gemacht, und ein jeder hat daher Verbesserungen oder Vereinfachungen der bestehenden Methoden angestrebt, welche auf eine allgemeinere Anwendbarkeit derselben abzielen.

Da die Salpetersäure sich nicht in Verbindung mit einer Base als unlöslicher Niederschlag von constanter Zusammensetzung aus ihrer Auflösung abscheiden lässt, so bezwecken die Methoden zur Bestimmung derselben entweder die Isolirung der freien Säure (Bestimmung durch Destillation), die Verdrängung derselben durch bestimmte Mengen feuerbeständiger Säuren oder saurer Salze (Bestimmung aus dem Glühverlust durch Schmelzen der Nitrats mit Kieselsäure, Kaliumbichromat, Borax), die Ueberführung derselben in leicht bestimmbare Abkömmlinge (Ammoniak, Stickoxyd); oder sie erschliessen die vorhandene Menge der Salpetersäure aus der oxydirenden Wirkung, welche sie auf reducirende Körper (Eisenoxydulsalze, Indigolösung) ausübt. Dass bei allen diesen Bestimmungen die Gegenwart fremder Substanzen (mineralischer und organischer) von grösster Bedeutung ist, dass diese die Resultate vieler Methoden beeinflussen und die Anwendbarkeit einzelner der obigen Verfahren überhaupt verhindern, liegt auf der Hand.

Die geringen Mengen von Nitraten, welche sich möglicherweise in einem natürlichen Wasser finden, kommen darin fast immer mit einer grösseren Anzahl fremder Substanzen (mineralischer und organischer) zusammen vor; dadurch gestalten sich die Verhältnisse für die Salpetersäurebestimmung in diesem Falle besonders ungünstig. Man hat dazu Methoden angewandt, welche auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak, auf der Reduction derselben zu Stickoxyd und Wiederumwandlung des letzteren in Salpetersäure beruhen, oder welche das durch ein geeignetes Zersetzen der Nitrats entwickelte Stickoxyd gasvolumetrisch bestimmen, oder die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf Indigolösung messen.

Hinreichende Genauigkeit der Resultate, Einfachheit der vorzunehmenden Operationen, so wie das Erforderniss möglichst geringer äusserer Hilfsmittel bedingen den Werth und die allgemeine Anwendbarkeit einer analytischen Methode; von diesem Gesichtspunkte aus habe ich die bisher bei der Wasseranalyse angewandten Verfahren einer Prüfung unterworfen.

#### I. Methoden, welche auf der in alkalischer Lösung bewirkten Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhen.

Fr. Schulze<sup>1)</sup> hat auf dieses Princip zuerst eine Methode ge-

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1861, 657 u. 833.

gründet; bald darauf auch Wolf<sup>1)</sup>, Harcourt<sup>2)</sup> und Siewert<sup>3)</sup>; später sind Methode und Apparate von Bunsen<sup>4)</sup>, Chapman<sup>5)</sup> und anderen modificirt worden.

Schulze reducirt mit platinirtem Zink, Wolf, Harcourt und Siewert mit Zink und Eisenfeile, Bunsen mit einer Zink-Eisen-Spirale, Chapman mit Blattaluminium. Das gebildete Ammoniak wird durch Abdestilliren isolirt.

Die Substanz, resp. das Wasser, deren Salpetersäuregehalt man ermitteln will, ist auf Ammoniak zu prüfen; findet sich dies, so muss die Menge desselben vorher bestimmt werden.

Bunsen hat mit Hilfe seines Verfahrens bei Mineralwassern gute Resultate erhalten, ebenso Fresenius nach Harcourt's und Siewert's Methode, vermuthlich aber nur bei Abwesenheit organischer Verunreinigungen.

Die natürlichen Wasser enthalten verhältnissmässig nur geringe Mengen von Salpetersäure und noch geringere Mengen von Ammoniak; führt man die Bestimmung beider in einer Operation aus, indem man das durch Natronlauge alkalisch gemachte Wasser zuerst für sich zur Verjagung des ursprünglich vorhandenen Ammoniaks theilweise abdestillirt, darauf das reducirende Agens hinzusetzt und nach längerem Stehenlassen das aus der Salpetersäure gebildete Ammoniak durch erneutes Erhitzen übertreibt, so ist, wenn man die beiden Ammoniakmengen in titrirter Schwefelsäure auffangen will, die Anwendung einer grösseren Wasserprobe zu dem Versuche, sowie ein späteres Concentriren der durch das überdestillirte Wasser zu stark verdünnten Schwefelsäure nothwendig, also ein bedeutender Zeitaufwand unvermeidlich.

Die colorimetrische Bestimmung (Nessler's Probe) des im Destillat enthaltenen Ammoniaks liefert nur dann gute Resultate, wenn man es mit sehr geringen Mengen dieser Verbindung zu thun hat; die der gewöhnlich vorhandenen Quantität Salpetersäure entsprechenden Ammoniakmengen sind, obgleich nur kleine, für diese Methode doch schon zu bedeutend; durch Multiplication der bei den nothwendigen Verdünnungen gemachten Beobachtungsfehler entsteht eine zu starke Trübung des Resultats.

Wolf betont als Bedingung für das Gelingen dieser Methode das Erforderniss, die Reduction in kalter Lösung vorzunehmen, meine bisherigen Beobachtungen führen mich zu demselben Schlusse. Da

---

1) *ibid.* 1862, 379.

2) *Journ. of the chem. Soc.* XV, 385.

3) *Ann. Chem. Pharm.* CXXV, 293.

4) *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 1870, 414.

5) *Sutton's Volumetric Analysis. Sec. ed.* 280.

die Reduction in diesem Falle nur sehr langsam vor sich geht, so erleidet man stets einen beträchtlichen Zeitverlust.

Frühling<sup>1)</sup> hat gefunden, dass die auf dem genannten Principe beruhenden Methoden bei Anwesenheit von organischen Substanzen unrichtige Resultate liefern; bei der Prüfung von Salpeterlösungen, welche durch organische Stoffe verunreinigt waren, habe ich nach der Chapman'schen Methode ebenfalls nur sehr ungenaue Zahlen erhalten. Die bei der Prüfung reiner Salpeterlösungen gewonnenen Zahlen waren dagegen annähernd richtige, obgleich etwas zu niedrige. Finkener<sup>2)</sup> folgert aus seinen Versuchen, dass bei den genannten Methoden zwar alle Salpetersäure zersetzt, in keinem Falle aber der Stickstoff derselben vollständig in Ammoniak übergeführt werde.

Berücksichtigt man, dass es nur bei Anwendung der grössten Vorsicht gelingt, geringe äussere Verunreinigungen durch Ammoniak von den Apparaten und Reagentien vollständig und auf die Dauer auszuschliessen, dass dieser Umstand wiederholte Controlversuche nothwendig macht; bedenkt man ferner, dass die im Verlauf der Destillation immer concentrirter werdende alkalische Flüssigkeit, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen (Harnstoff u. s. w.) zugegen sind, auch zersetzend auf diese einwirken und dass dadurch Ammoniak in das zweite Destillat gelangen kann, welches nicht ausschliesslich von der vorhandenen Salpetersäure herrührt, so erscheinen die auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhenden Methoden nicht länger geeignet, zur Bestimmung der in Brunnenwassern möglicherweise vorkommenden geringen Salpetersäuremengen zu dienen.

## II. Bestimmung der Salpetersäure durch Reduction zu Stickoxyd und Wiederüberführung desselben in Salpetersäure.

Diese Reaction ist zuerst von Schlösing für die Bestimmung der Salpetersäure benutzt worden.

1) Methode von Schlösing<sup>3)</sup>. Schlösing kocht die zu prüfende Nitratlösung in einer mit Ableitungsröhre versehenen Kochflasche auf ein geringes Volum ein und vertreibt dadurch zugleich jede Spur von Luft aus dem Apparate. Nach einem geeigneten Verschiessen der Ableitungsröhre lässt er erkalten und saugt, ohne dass Luft hinzutreten kann, mit Hülfe des auf diese Weise im Innern des Kolbens erzeugten Vacuums zuerst eine starke Eisenchlorürlösung, später geringe Antheile von concentrirter Salzsäure auf. Das durch die Einwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure auf die vorhandenen

<sup>1)</sup> Landwirthschaftl. Versuchsst. 8, 473.

<sup>2)</sup> Rose, *Analyt. Chemie*. Sechste Auflage, Bd. II, 829.

<sup>3)</sup> *Ann. de chimie III. Tome 40. p. 479.*  
Journ. f. pr. Chemie 62, 142.

Nitrate erzeugte Stickoxyd wird durch allmählich gesteigertes Erhitzen ausgetrieben und in einem cylindrischen, in eine Spitze ausgezogenen Glasgefässe, welches man zuvor mit Quecksilber und wenig Kalkmilch gefüllt und über Quecksilber umgestülpt hatte, aufgefangen. Sobald man alles Stickoxyd übergetrieben hat, erhitzt man Wasser in einem zweiten, ebenfalls mit einer Ableitungsröhre von Kautschuck versehenen Kolben einige Zeit zum Sieden, schiebt die Kautschuckröhre über die Spitze des cylindrischen Glasgefässes, entfernt die Flamme, bricht die Spitze ab und lässt das Stickoxyd in den Kolben übertreten. Nachdem man die letzten Spuren dieses Gases aus dem Sammelgefäss durch reinen Wasserstoff verdrängt hat, welcher auf gleiche Weise in den Kolben übergeführt wird, lässt man von letzterem so lange reinen Sauerstoff aufsaugen, als dadurch noch rothe Dämpfe erzeugt werden. Man verschliesst jetzt die Kautschuckröhre und damit den Kolben durch einen Quetschhahn und titirt nach 20 Minuten die aus Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser regenerirte Salpetersäure mit verdünnter Natronlauge.

Schlösing's Verfahren ist nach dem übereinstimmenden Urtheil der erfahrensten Analytiker eine bewährte Methode, deren Resultate durch vorhandene organische Substanzen durchaus nicht beeinträchtigt werden. Allein die Ausführung dieses Verfahrens ist unbequem, erfordert beträchtliche Hilfsmittel (Quecksilber) und eine sehr geübte Hand; es sind daher mehrere Modificationen desselben in Vorschlag gebracht worden, so von Grouven<sup>1)</sup> und Frühling, welche nur die Apparate abänderten, und von Reichardt, dessen Verfahren ein erheblicher abweichendes ist.

2) Methode von Reichardt<sup>2)</sup>. Reichardt ersetzte, nachdem er sich zuvor überzeugt hatte, dass die durch Natronlauge absorbirten Antheile des Stickoxyds verschwindend kleine sind und vernachlässigt werden können, das Quecksilber als Sperrflüssigkeit durch Natronlauge; er versieht das Entwicklungsgefäss mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Glasröhren mit Kautschuckverschlüssen befinden, eine zum Einlassen der Eisenchlorürlösung und der Salzsäure, die andere zur Verbindung mit dem Natronlauge-Recipienten, also zum Ableiten des entwickelten Stickoxyds dienend. Der Recipient besteht aus zwei hohen engen Flaschen, von denen die erstere mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen und vollständig mit Natronlauge angefüllt ist. In dem oberen Theile dieses Gefässes wird das entwickelte Stickoxyd aufgefangen. In den Durchbohrungen des Stopfens befinden sich zwei, nahezu bis auf den Boden der Flasche reichende

<sup>1)</sup> Landwirthschaftl. Versuchsst. 9, 14 u. 150.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chemie 1870, 24.

gebogene Glasröhren, von denen die erstere im Laufe des Processes in Verbindung mit der Ableitungsröhre des Entwicklungskolbens gebracht wird, die zweite aber die Communication der Natronlauge in der Sammelflasche mit der in der zweiten engen Flasche befindlichen vermittelt. Die in der dritten Durchbohrung befindliche, wenig gebogene Glasröhre, welche genau mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, ist mit Kautschuckverschluss versehen und dient zur Ueberführung des entwickelten Stickoxyds in den Schlösing'schen Regenerationskolben.

Die Oxydation des Stickoxyds zur Salpetersäure geschieht genau in derselben Weise wie bei Schlösing.

In Bezug auf die nähere Beschreibung des von Reichardt angegebenen Apparates verweise ich auf dessen oben angeführte Abhandlung.

Das Reichardt'sche Verfahren wird nach den von mir eingezogenen Erkundigungen am meisten, namentlich bei Wasseruntersuchungen, von allen Methoden angewandt, welche auf dem Schlösing'schen Principe beruhen; es erfordert nur geringe äussere Hilfsmittel und die Ausführung desselben ist bequem, weil der einmal durch Wasserstoff von Luft befreite Apparat zu einer grossen Anzahl von Bestimmungen dienen kann. Es ist jedoch schwierig, bei den vermehrten Kautschuckverschlüssen jede Spur von Luft auszuschliessen, dieses und nicht so sehr der Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs, welcher letztere auch bei dem ursprünglichen Verfahren von Schlösing in Anwendung kommt, ist die Ursache, dass die nach Reichardt gewonnenen Zahlen meist etwas zu niedrige sind.

Bei Anwendung dieser Methode habe ich namentlich im Anfang meiner Untersuchung die folgenden Resultate erhalten:

Angewandte Menge der Lösung		Gefundene Mlgr. $N_2 O_5$	= Procente der wirklich in der Lösung vorhandenen Salpetersäure
in C. C.	enthaltend Mlgr. $N_2 O_5$		
100	5.00	4.15	83.0 pCt.
100	10.00	6.96	69.6 -
100	15.00	11.60	77.3 -
140	17.10	16.90	98.8 -
150	20.00	16.60	83.0 -
100	40.00	32.94	82.3 -

Die zur Prüfung verwandten Salpeterlösungen wurden stets mit Hilfe von reinem trockenem Salpeter, dessen Reinheit zum Ueberfluss durch eine gewichtsanalytische Salpetersäurebestimmung (Schmelzen mit Kaliumbichromat) constatirt worden war, bereitet.

Die obigen Zahlen sind zu niedrige, sie zeigen auch unter sich erhebliche Abweichungen; ich gebe sie absichtlich, um darzutun, dass man ein analytisches Verfahren nicht auf Grund nur weniger Versuche verwerfen darf. Die später nach Reichardt ermittelten und weiter unten angeführten Salpetersäuremengen blieben allerdings stets etwas, aber unbedeutender hinter den wirklich vorhandenen zurück und es konnte mit Sicherheit ermittelt werden, dass eine zu starke Erhöhung der zur Zersetzung angewandten Mengen von Eisenchlorür und Salzsäure die obigen Unregelmässigkeiten verursacht hatte. 10 — 15 C. C. einer nahezu gesättigten Eisenchlorürlösung genügen vollständig zur Zersetzung von 1—40 Mlgr. Salpetersäure.

III. Methoden, welche die Menge der in einer Substanz (Wasser) vorhandenen Salpetersäure durch Messen des daraus dargestellten Stickoxyds bestimmen.

Dieses Princip wurde zuerst von Walter Crum<sup>1)</sup> für die Bestimmung der Salpetersäure benutzt, sein Verfahren ist von Frankland<sup>2)</sup> und Armstrong modificirt worden. Auch Fr. Schulze<sup>3)</sup> hat die gasvolumetrische Bestimmung bei einer Modification der Schlösing'schen Methode mit Vortheil angewandt.

1) Methode von Walter Crum. Dieses Verfahren und die von Frankland und Armstrong angegebene Modification desselben beruhen auf der Zersetzung der Nitate in sehr concentrirter Lösung durch einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure und auf der Umwandlung der dadurch in Freiheit gesetzten Salpetersäure in Stickoxyd durch Schütteln mit Quecksilber.

Das Stickoxyd wird entweder in der Zersetzungsröhre oder nach Frankland und Armstrong, nachdem es in einen gasometrischen Apparat gebracht worden ist, gemessen. Chlorverbindungen dürfen durchaus nicht zugegen sein und müssen, ehe man die eigentliche Bestimmung ausführt, durch Versetzen des eingeengten Wassers mit Silbersulfatlösung entfernt werden.

Die Methode giebt genaue Resultate, auch bei Gegenwart organischer Substanzen; nur soll nach Finkener<sup>4)</sup> die Zersetzung sehr kleiner Quantitäten von Nitraten längere Zeit erfordern.

Das Eindampfen einer grösseren Menge Wasser auf ein sehr geringes Volum (1—2 C. C.), das Ueberfüllen des letzteren in die Zersetzungsröhre, das Ausfällen der Chloride durch Silbersulfatlösung und die dadurch nothwendig gewordene Filtration sind lästige Operationen; das Erforderniss von Silbersulfat, grösserer Mengen Queck-

1) Ann. Chem. Pharm. LXII, 233.

2) Journ. of the chem. Soc. II, V, 6, 77.

3) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 401.

4) Rose, Analyt. Chemie. Sechste Auflage, Bd. II, 826.

silber und complicirter Messapparate gestatten die Ausführung dieser Methode nur in einem wohleingerichteten Laboratorium.

2) Methode von Fr. Schulze. Schulze zersetzt die in dem stark eingeeengten Wasser vorhandenen Nitrate genau wie Schlösing durch Salzsäure und Eisenchlorür, fängt das durch Erhitzen entwickelte Stickoxyd über feuchtem Quecksilber auf und bringt es schliesslich in eine graduirte Glasröhre, worin er es dem Volumen nach bestimmt.

Auch das Schulze'sche Verfahren giebt durchaus sichere Resultate. Vorhandene organische Substanzen schaden ebensowenig wie bei der ursprünglichen Methode von Schlösing.

Zahlreiche Versuche von Wulfert<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass bei der Absorption des auf obige Weise entwickelten Stickoxyds durch eine Eisenchlorürlösung nur sehr geringe und zu vernachlässigende Mengen von Gas unabsorbirt zurückbleiben; meine Versuche bestätigen diese Beobachtung in allen ihren Theilen.

Nur das Erforderniss einer grösseren Menge von Quecksilber war bei dem von mir verfolgten Zwecke, der Auffindung einer guten und doch mit möglichst geringen Hilfsmitteln ausführbaren Methode, bedenklich.

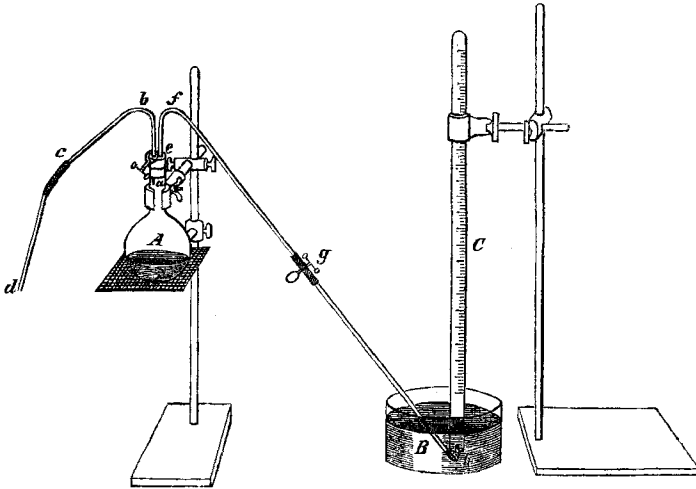
Nachdem Reichardt von Neuem nachgewiesen hatte, dass nur verschwindend kleine Mengen von Stickoxyd durch Natronlauge zurückgehalten werden, lag kein Grund mehr vor, wesshalb man nicht auch bei dem Schulze'schen Verfahren das Quecksilber durch Natronlauge als Sperrflüssigkeit ersetzen sollte; meine Versuche zeigen, dass dies ohne den geringsten Nachtheil für die Resultate der Bestimmung geschehen kann. Die Methode von Schulze ist bei den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen daher in folgender Form in Anwendung gebracht worden. (Siehe S. 1042.)

100—300 C. C. des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale bis zu etwa 50 C. C. eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalicarbonaten in ein etwa 150 C. C. fassendes Kölbchen *A* gebracht. Wenn Theile des Niederschlags fest an den Wandungen des Abdampfgefässes haften, so werden sie einige Male mit wenig destillirtem Wasser gewaschen; es ist jedoch durchaus nicht nöthig, sie vollständig in den Zersetzungskolben *A* zu bringen. Dieser ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Röhren *abc* und *efg* befinden. Die erste ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 Centim. unter dem Stopfen hervor; die zweite Röhre schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Die beiden Röhren sind bei *c* und *g* durch dünne Kautschuckschläuche mit den Glasröhren *cd* und *gh* verbunden

<sup>1)</sup> H. Wulfert, Dissertationsschrift der phil. Fac. Rostock.



und an diesen Stellen durch Quetschhähne verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre *gh* ist ein Kautschuckschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. *B* ist eine mit 10procentiger



Natronlauge gefüllte Glaswanne, *C* eine in  $\frac{1}{10}$  C. C. getheilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Messröhre.

Man kocht bei offenen Röhren das eingedampfte Wasser in dem Kochfläschchen noch weiter ein und bringt gegen Ende der Operation das untere Ende des Entwicklungsrohres *efgh* in die Natronlauge, so dass die Wasserdämpfe theilweise durch dieselbe entweichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschuckschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen; wenn durch Kochen die Luft bereits vollständig entfernt worden war, so steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vacuum zurück, und man fühlt einen sehr gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle bei *g* den Quetschhahn an und lässt die Wasserdämpfe durch *abcd* entweichen, bis nur noch 10 C. C. Flüssigkeit in dem Zersetzungskolben vorhanden sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schliesst bei *c* mittelst des Quetschhahns und spritzt die Röhre *cd* mit Wasser voll. Es bleibt hierbei leicht in dem Kautschuckschlauch bei *c* ein Luftbläschen zurück, welches man durch Drücken mit den Fingern entfernen muss. Man schiebt nun die Röhre *C* über das untere Ende der Entwicklungsröhre *efgh*, so dass dieses 2—3 Centim. in jene hineinragt. Man wartet einige Minuten, bis sich im Innern des Kolbens *A* ein Vacuum durch Zusammenziehen der Schläuche bei *c* und *g* zu erkennen giebt. Man giesst nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 20 C. C. Flüssigkeit darin eingenommenen Raum bezeichnend; zwei andere Gläser

stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man bringt darauf die Röhre *cd* in die Eisenchlorürlösung, öffnet den Quetschhahn und lässt 15—20 C. C. von der Lösung einfließen. Die letztere entfernt man aus der Röhre, indem man noch zweimal geringe Mengen Salzsäure nachsteigen lässt. Man bemerkt häufig bei *b* eine kleine Gasblase, welche von etwas bei negativem Druck aus der starken Lösung entwickelten Salzsäuregas herrührt, sie verschwindet fast vollständig, sobald der Druck im Innern der Flasche *A* steigt.

Man erwärmt mit Hülfe eines Bunsen'schen Gasbrenners zuerst sehr gelinde, bis die Kautschuckschläuche bei *c* und *g* sich etwas aufblähen. Nun ersetzt man den Quetschhahn bei *g* durch die Finger und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxyd nach *C* übersteigen. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destillirt, bis sich das Gasvolum in *C* nicht mehr vermehrt. Das zuletzt reichlich entwickelte Salzsäuregas wird mit Heftigkeit von der Natronlauge absorbiert und es entsteht ein eigenthümlich knatterndes Geräusch; man braucht jedoch durchaus kein Zerschlagen der Entwicklungsröhre zu befürchten, wenn man Sorge getragen hat, das untere Ende derselben, wie angegeben, mit Kautschuck zu umgeben. Nach vollständigem Uebertreiben des Stickoxyds entfernt man die Röhre *gh* aus der graduirten Röhre *C* und bringt letztere in einen grossen Cylinder, in welchem sich kaltes Wasser (15—18° C.) befindet. Schon nach 20 Minuten kann man das Volum des Stickoxyds ablesen. Man reducirt dasselbe auf 0° C. und 760<sup>mm</sup> B. und berechnet daraus die Menge der vorhandenen Salpetersäure.

Der Raum, welchen das einem Mlgr. Salpetersäure (N<sub>2</sub> O<sub>5</sub>) entsprechende Stickoxyd bei 0° C. und 760<sup>mm</sup> B. einnimmt, beträgt 0.41 C. C.; wendet man daher eine oben verengte graduirte Röhre zum Auffangen und Messen des Stickoxyds an, so lassen sich noch Bruchtheile von Mlgr. Salpetersäure nach diesem Verfahren bestimmen. Versieht man endlich die Messröhre am oberen Ende mit einem Glasrohr, so ist die Möglichkeit gegeben, indem man das Stickoxyd in eine Eisenchlorürlösung übersteigen und davon absorbiren lässt, sich bei jedem einzelnen Versuche von der Abwesenheit fremder Gase zu überzeugen. Da hierbei zuweilen, wie bereits früher erwähnt, Spuren eines indifferenten Gases zurückbleiben, welche man allerdings gewöhnlich vernachlässigen kann, so empfiehlt es sich doch, Wasser von sehr geringem Salpetersäuregehalt durch Eindampfen vorher so weit zu concentriren, dass die zum Versuch verwandte Quantität desselben etwa 3 Mlgr. Salpetersäure enthält. Ein später angeführtes Verfahren (Titriren mit Indigolösung) erlaubt, den Gehalt eines Wassers an Salpetersäure in wenigen Minuten annähernd zu schätzen und so den erforderlichen Concentrationsgrad festzustellen.

Die zur Zersetzung verwandten Mengen von Eisenchlorür und

Salzsäure dürfen nicht über die Gebühr erhöht werden, da Stickoxyd, wie schon erwähnt, aus zu verdünnten Lösungen nur schwierig durch Erhitzen vollständig auszutreiben ist.

Die durch das so veränderte Schulze'sche Verfahren erhaltenen Resultate sind im Folgenden mit den bei weiteren Versuchen nach Reichardt ermittelten Zahlen zusammengestellt:

Angewandte Lösung	Gef. nach Reichardt		= Procente	Gef. nach Schulze	
	enthaltend Mlgr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mlgr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Mlgr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= Procente
100	5	4.48	<b>89.6</b>	5.06	<b>101.2</b>
100	10	9.66	<b>96.6</b>	10.10	<b>101.0</b>
100	20	19.44	<b>97.2</b>	19.78	<b>98.9</b>
100	40	39.42	<b>98.5</b>	39.36	<b>98.4</b>

#### IV. Methoden, welche aus der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure auf Indigolösung die Menge der vorhandenen Salpetersäure erschliessen.

Marx<sup>1)</sup> hat auf die Oxydirbarkeit und Entfärbung von Indigolösung durch Salpetersäure zuerst eine Methode gegründet.

Marx versetzt 50 C. C. des zu prüfenden Wassers mit 100 C. C. concentrirter reiner Schwefelsäure und lässt von einer verdünnten Indigolösung so lange zu der heissen Flüssigkeit hinzufliessen, bis dieselbe dadurch grün gefärbt erscheint. Der Wirkungswerth der Indigolösung ist unter vollständig gleichen Bedingungen vorher durch eine Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt worden.

Trommsdorf<sup>2)</sup> wendet nur 25 C. C. Wasser, welche er mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzt, zu einem Versuche an; er ermittelt durch einen Vorversuch die ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung, setzt diese bei einem zweiten Versuche auf einmal hinzu und titirt bis zur Grünfärbung; er verbessert so einen Fehler, welcher durch zu langsames Manipuliren entstanden sein kann.

Goppelsroeder<sup>3)</sup> verfährt bei dem ersten Versuche genau nach Marx, setzt bei einem zweiten die verbrauchte Menge Indigolösung vor der Schwefelsäure und danach von ersterer noch bis zur Grünfärbung hinzu. Er entfärbt auf diese Weise mit derselben Menge Salpetersäure eine grössere Menge Indigolösung.

Van Bemmelen<sup>4)</sup> vermischt das zu prüfende Wasser stets zu-

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chemie 1868, 412.

<sup>2)</sup> ibid. 1870, 171.

<sup>3)</sup> ibid. 1870, 1.

<sup>4)</sup> ibid. 1872, 136.

erst mit Indigolösung, setzt darauf das anderthalb bis zweifache Volum von der gesammten Flüssigkeitsmenge an Schwefelsäure hinzu und ermittelt die zur Grünfärbung erforderliche Menge Indigolösung durch wiederholte Versuche. Auch er entfärbt mit derselben Menge Salpetersäure eine grössere Menge Indigolösung.

Finkener<sup>1)</sup> versetzt 50 C. C. Wasser mit nur 33 C. C. concentrirter Schwefelsäure, erwärmt das Ganze auf 122—125° C. und titirt darauf mit Indigolösung.

Fischer<sup>2)</sup> endlich lässt zu einer Mischung von Indigolösung und concentrirter Schwefelsäure Salpeterlösung oder salpetersäurehaltiges Wasser fliessen, unter diesen Bedingungen wird durch die gleiche Quantität Salpetersäure ebenfalls eine grössere Menge Indigo als bei Marx entfärbt.

Finkener<sup>3)</sup> macht darauf aufmerksam, wie sehr die Schärfe der Reaction von Salpetersäure auf Indigolösung von den Umständen abhängt, unter denen sie stattfindet und betont namentlich, dass sie durch geringe Mengen vorhandener Chloride bedeutend gesteigert werde. Er folgert aus seinen Versuchen, dass die Menge Indigolösung, welche von einer bestimmten Menge Salpetersäure entfärbt wird, im Allgemeinen abnimmt mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure, mit der Erhöhung der Temperatur und mit steigender Dauer des Versuches.

Goppelsroeder und van Bemmelen halten die durch das Verfahren von Marx gewonnenen Resultate für ungenaue; meine Versuche bestätigen letzteres durchaus nicht, so lange es sich um die Untersuchung von Salpeterlösungen, welche frei sind von organischen Substanzen, handelt.

Die abweichenden Resultate, welche die verschiedenen Forscher bei Abänderungen der Methode von Marx erhalten haben, lassen sich meiner Ueberzeugung nach auf einfache Weise erklären.

Die vorliegende Bestimmung der Salpetersäure beruht auf dem Messen der oxydirenden Wirkung dieser Säure auf Indigo; entsteht hierbei nun stets dasselbe farblose oder wenig gefärbte Oxydationsprodukt, vielleicht Isatin, wie sich unter gleichen Verhältnissen aus einem Ferrosalz ein Ferrisalz und nichts weiter bildet? Oder ist es nicht vielmehr wahrscheinlicher, ja gewiss, dass die Oxydation eine verschieden weitgehende sein wird, je nach den Bedingungen, unter denen man sie vornimmt? Die Methode kann danach nur dann gute Resultate liefern, wenn die Bedingungen im Verlauf der Oxydation möglichst wenig von einander abweichen; da aber bei der Titrirung

<sup>1)</sup> Rose, *Analyt. Chem.* Bd. II, 831. Sechste Aufl.

<sup>2)</sup> *Journ. f. pr. Chem.* 1873, 57.

<sup>3)</sup> Rose, *Analyt. Chem.* Bd. II, 830. Sechste Aufl.

das Verhältniss von Schwefelsäure zu Wasser und damit die Temperatur und Concentration sich in jedem Augenblicke ändert, so ergeben sich daraus von selbst die engen Grenzen, zwischen welchen die Ausführung einer solchen empirischen Bestimmung allein möglich ist, und die Nothwendigkeit, den Versuch in kürzester Zeit zu Ende zu führen.

Diesen Anforderungen genügen das Verfahren von Marx, die Modificationen von Trommsdorf, Finkener und van Bemmelen annähernd. Gegen die ersteren drei Methoden ist der Einwand erhoben worden, dass sich bei dem Versetzen von Nitratlösung mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure Spuren von Salpetersäure verflüchtigen können, bevor sie auf Indigolösung gewirkt haben; bei den in dieser Richtung gemachten Versuchen habe ich jedoch ebensowenig wie Fischer den geringsten Verlust von Salpetersäure nachweisen können.

Die Goppelsroeder'sche Modification, wobei ein Theil der Salpetersäure *in statu nascendi*, ein anderer Theil in Schwefelsäurelösung auf Indigo einwirkt, wird dagegen voraussichtlich abweichende Resultate ergeben.

Van Bemmelen hat dies früher schon nachgewiesen, auch die folgenden Versuche bestätigen es:

Salpeterlösung 1 C. C. = 1 Migr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Dest. Wasser Salpeters. frei	Indigolösung v. d. Schwefels. h.	Schwefel- säure =	Noch ver- brauchte Indigol.	Gesamt- menge d. Indigol.
1 C. C.	24 C. C.	— C. C.	50 CC. =	8.2 C. C.	8.2 C. C.
-	-	8 -	- =	2.0 -	10.0 -
-	-	10 -	- =	2.5 -	12.5 -
-	-	12.5 -	- =	1.5 -	14.0 -
-	-	14 -	- =	3.3 -	17.3 -

Fischer's Verfahren, wobei die Salpeterlösung einem Gemisch von Indigolösung und Schwefelsäure hinzugesetzt wird, liefert solange gute Resultate, als der Salpetersäuregehalt des zu prüfenden Wassers nicht zu gering ist, als also das Verhältniss von Wasser und Schwefelsäure dabei innerhalb bestimmter Grenzen bleibt. Bei der Prüfung sehr geringhaltiger Wasser liegt die Gefahr nahe, dass diese Grenzen überschritten werden; mehrfach wiederholte Versuche sind dann unumgänglich nothwendig.

Das bisher Gesagte bezieht sich ausschliesslich auf Lösungen von reinem Salpeter oder von mineralischen Salzgemischen; anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn auch organische Substanzen, und namentlich leicht oxydirbare, zugegen sind.

Schon Fischer hat nachgewiesen, dass diese die Resultate der Indigotitrirung beeinflussen, und diese Beobachtung wird durch meine weiter unten angeführten Versuche bestätigt.

Bei den Modificationen von van Bemmelen und Fischer, bei denen die Salpetersäure, sobald sie in Freiheit gesetzt wird, Indigolösung vorfindet, also nicht Zeit hat, zuerst ausschliesslich auf andere gleichzeitig anwesende organische Substanzen oxydirend einzuwirken, ist diese Beeinflussung geringer als bei den übrigen Methoden; da aber eine mehr oder weniger bedeutende Beeinflussung fast immer stattfindet, so ist die einzige Abhülfe für diesen Uebelstand in einem von Wagner<sup>1)</sup> und Anderen gemachten Vorschlage zu suchen, welche die organischen Substanzen vorher durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entfernen.

Führt man diese Oxydation aber aus, so kann man getrost anstatt des Verfahrens von van Bemmelen, bei welchem erst durch vier- bis fünfmal wiederholte Versuche brauchbare Resultate erhalten werden, oder des Verfahrens von Fischer, welches ebenfalls zuweilen zu Unzuträglichkeiten führt, die Methoden von Marx, Trommsdorf oder Finkener anwenden. Bei seit einem Jahre wiederholten Versuchen bin ich stets auf die Trommsdorf'sche Modification zurückgekommen.

Nach derselben arbeitet man unzweifelhaft am schnellsten, und der Verbrauch an reiner concentrirter Schwefelsäure ist verhältnissmässig gering.

Bei der Titirung verwende ich eine Indigolösung, von welcher 6—8 C. C. einem Mlgr. Salpetersäure ( $N_2 O_5$ ) entsprechen, und mache den Versuch mit solchen Wassermengen, welche höchstens 3—4 Mlgr. Salpetersäure in 25 C. C. Flüssigkeit enthalten. Wasser von höherem Salpetersäuregehalt müssen durch salpetersäurefreies destillirtes Wasser vorher verdünnt werden.

Dass innerhalb dieser engen Grenzen genügend scharfe Zahlen erhalten werden, erhellt aus folgenden Versuchen:

## I.

Salpeterlösung 1 C. C. = 1 Mlgr. $N_2 O_5$	Dest. Wasser	Conc. Schwefels. = Indigolösung
0,5 C. C.	24,5 C. C.	50 C. C. = 4,2 C. C.
1 -	24 -	- = 8,2 -
2 -	23 -	- = 16,5 -
3 -	22 -	- = 24,4 -
4 -	21 -	- = 32,5 -

<sup>1)</sup> Bayerisch. Industrie- und Gewerbeblatt 1872, 108.

## II.

Salpeterlösung 1 C. C. = 1 Mlgr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Dest. Wasser	Schwefels. = Indigolösung
1 C. C.	24 C. C.	50 C. C. = 8 C. C.
2 -	23 -	- = 16 -
3 -	22 -	• - = 24 -
4 -	21 -	- = 32 -

Die bei der ersten Versuchsreihe angewandte Indigolösung war aus dem Indigo des Handels, die bei der zweiten benutzte aus Indigotin dargestellt worden.

Um zu entscheiden, ob bereits geringe organische Verunreinigungen im Stande seien, die Resultate dieses Verfahrens erheblich zu beeinflussen, wurden vier Brunnenwasser, welche nur mässige Mengen von organischen Substanzen und keine Salpetersäure enthielten, zum Verdünnen der Salpeterlösung benutzt; bei dem Titriren mit einer Indigolösung, von welcher 8.7 C. C. 1 Mlgr. Salpetersäure anzeigten, ergaben sich folgende Zahlen:

Salpeterlösung 1 C. C. = 1 Mlgr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Brunnen- Wasser salpeters. frei	Schwefels. = Indigolösung
1 C. C.	24 C. C.	50 C. C. = 8.6 C. C.
2 -	23 -	- = 16.8 -
3 -	22 -	- = 26.0 -
4 -	21 -	- = 34.8 -

Die Abweichungen sind hierbei nur gering, sie werden jedoch bedeutender, sobald der Gehalt eines Wassers an organischen Substanzen steigt.

Um nochmals nachzuweisen, dass grössere Mengen organischer Verunreinigungen weder störend bei der Reichardt'schen noch bei der modificirten Schulze'schen Methode einwirken und um zu prüfen, welchen Einfluss sie auf die Resultate des Trommsdorff'schen Verfahrens ausüben, und wie weit derselbe sich durch vorherige Oxydation der organischen Substanzen mittelst Kaliumpermanganats beseitigen lässt, sind die folgenden Versuche angestellt worden:

Mit Hilfe 1) einer reinen Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt, 2) einer Caramellösung, welche im Liter die 1 Gr. Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, 3) einer Eiweisslösung, welche durch Auflösen eines Hühnereiweisses zu 1 Liter erhalten worden war, und 4) einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, wurden,

nachdem man in den drei zuletzt erwähnten Lösungen die Abwesenheit jeder Spur von Salpetersäure nachgewiesen hatte, verunreinigte Salpeterlösungen dargestellt, welche bestimmte Mengen sowohl von der Salpetersäure als auch von den Verunreinigungen enthielten.

Die Oxydation der organischen Substanzen geschah in folgender Weise:

100 C. C. der zu prüfenden Lösung wurden mit  $\frac{1}{2}$  C. C. reiner Natronlauge und einer überschüssigen Menge von  $\frac{1}{100}$  n Kaliumpermanganatlösung zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten auf  $60^{\circ}$  C. säuerte man mit Schwefelsäure an, nahm den Ueberschuss an Kaliumpermanganat durch eine bestimmte Menge  $\frac{1}{100}$  n Oxalsäure fort und titrirte mit Chamaeleonlösung bis zur schwachen Röthung. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit reinem destillirtem Wasser auf 150 C. C. verdünnt, 25 C. C. hiervon verwandte man zu der zweiten Titrirung mit Indigolösung.

Bei der Prüfung der verunreinigten Lösungen nach den verschiedenen Methoden wurden die folgenden Resultate erhalten:



Verunreinigungen	Lösung enthaltend in 100 C. C.			Nach Schulze			Nach Reichardt			Durch Titiren mit Indigolösung		
	= Mlgr. Ka Mn O <sub>4</sub> z. Oxyd. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> erforderl.	Mlgr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	z. Versuch angew. Probe	gefunden Mlgr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 C. C.	Proc. d. vor-hand. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	z. Versuch angew. Probe	gefunden Mlgr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 C. C.	Proc. d. vor-hand. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	v. d. Oxydation	Proc. d. vor-hand. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 C. C.	gefunden Mlgr. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 C. C.	Proc. d. vor-hand. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
10 C. C. Caramellösung	8.2	8	200 C. C.	8.12	101.5	200 C. C.	6.83	85.3	6.00	75	6.93	86.6
5 -	4.1	11	300 -	10.81	98.3	300 -	10.98	99.8	9.15	83.2	9.75	88.7
1 - Eiweißlösung	2.1	7	100 -	7.01	100.1	300 -	5.51	78.7	6.80	97.1	7.20	102.8
4 - Harnlösung	17.6	3	100 -	3.03	101.0	600 -	2.82	94.0	0.50	16.6	2.00	66.6
1 -	4.4	16	100 -	15.92	99.5	300 -	15.39	96.2	15.50	96.9	15.90	99.3

Bei der Bestimmung der Salpetersäure in einigen Brunnenwassern wurden die folgenden Zahlen erhalten :

Theile Salpetersäure (N<sub>2</sub> O<sub>5</sub>) in 100.000 Theilen Wasser.

Wasser No. I. - II. - III.	Zur Oxydation der in 100 C. C. enthaltenen organ. Substanz erforderliche Mlgr. Ka Mn O <sub>4</sub>		Nach Schulze		Nach Reichardt		Durch Indigotitration	
	z. Oxydation	erforderliche Mlgr. Ka Mn O <sub>4</sub>	zum Versuch angew. Probe	gefunden	zum Versuch angew. Probe	gefunden	v. d. Oxyd.	n. d. Oxyd.
I.	3.4		200 C. C.	9.61	300 C. C.	9.18	9.20 -	9.45
II.	3.6		-	16.87	-	16.56	17.00	17.32
III.	2.1		-	2.28	-	1.85	1.60	1.65

Im Vorstehenden glaube ich nachgewiesen zu haben, dass von den bei Wasseruntersuchungen überhaupt in Frage kommenden und bisher angewandten Methoden das etwas veränderte Verfahren von Schulze, so wie die Methoden von Reichardt und Trommsdorf den früher präcisirten Anforderungen an ein allgemein anwendbares Verfahren am meisten genügen; aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass das Verfahren von Schulze auch in modificirter Form unter allen Umständen die genauesten Resultate liefert. Der nach Reichardt ermittelte Salpetersäuregehalt eines Wassers ist fast immer unbedeutend zu niedrig und die nach Trommsdorf festgestellten Werthe sind ungenaue, wenn das geprüfte Wasser bedeutende Mengen leicht oxydirbarer organischer Substanzen enthielt. Der nachtheilige Einfluss derselben lässt sich einigermaassen, wenn auch nicht immer vollständig, durch vorherige Oxydation des verunreinigten Wassers mittelst Chamaeleonlösung beseitigen. Die letzte Methode empfiehlt sich besonders für annähernde Schätzungen der in einem Wasser enthaltenen Salpetersäure und wird mit Vortheil angewandt, um die für die genaueren Methoden erforderlichen Mengen des zu prüfenden Wassers festzustellen.

Die Untersuchung über Methoden zur Salpetersäurebestimmung habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Joseph Bendix ausgeführt, welchem Herrn ich für die mir gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

### 287. C. Mylius und E. Mylius: Ueber die Zusammensetzung des Cascarillins.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXIII.)

(Eingegangen am 1. August.)

Bekanntlich enthält *Cortex Cascarillae* der Apotheken einen krystallisirbaren Bitterstoff, welcher von seinem Entdecker Duval Cascarillin genannt worden ist.<sup>1)</sup> R. V. Tuson erwähnt denselben später<sup>2)</sup> bei Besprechung seines Ricinins, einer in den Samen von *Ricinus communis* vorkommenden Base und sagt, dass Ricinin und Cascarillin grosse Aehnlichkeit mit einander besässen. Letzterer Stoff gerieth uns kürzlich zufällig in die Hand, so dass wir Gelegenheit hatten, die bisher unbekannte Zusammensetzung desselben zu ermitteln.

In *Extr. Cascarillae pharm. Ber. ed. VII* wurde ein aus weissen

<sup>1)</sup> Gerhard, *Traité de Chimie* IV, 279.

<sup>2)</sup> *Chem. Soc. Journ.* (2) II, 195.