

Mit weiteren Versuchen beschäftigt, die neben Betaïn in die alkoholische Lösung übergegangenen Säuren zu isoliren, behalten wir uns fernere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor.

Braunschweig, im März 1877.

**280. G. Lunge: Zur Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure.**  
(Eingegangen am 1. Juni.)

Bei Gelegenheit der Vorarbeiten zu einem Studium der Einwirkung von schwefliger Säure auf „Nitrose“ (die im Gay-Lussac'schen Salpetergas Aufhalter der Schwefelsäurefabriken erhaltene Auflösung von Nitrosulfonsäure  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)$  in Schwefelsäure) stiess ich auf eine Anzahl von Widersprüchen in den früher über diesen Gegenständen gemachten Angaben, welche mir wenigstens theilweise auf der Anwendung mangelhafter analytischer Methoden zu beruhen schienen. Ich musste daher die hier in Frage kommenden Bestimmungsmethoden einer genauen Prüfung unterziehen, deren Einzelheiten ich an anderen Orten ausführlich mittheilen werde, während ich mir hier nur erlaube, die von mir gefundenen Resultate anzugeben.

**I. Bestimmung der Salpetersäure.**

Ich fand in 9 Versuchen, dass die Bestimmung der Salpetersäure durch Oxydation einer bekannten Menge von Eisen und Rücktitrirung des unoxydirten Eisens mit Chamäleon genaue Resultate giebt, selbst wenn man in einfacherer Weise als Fresenius verfährt, nämlich mit gemessenen Mengen von einer gegen das Chamäleon abgestimmten, sauren Lösung von Eisenvitriol, und in einem Kolben mit Kautschukventil, aber ohne Kohlensäurestrom, arbeitet. Jedoch dauert der Versuch höchst unbequem lange, wenn nicht ein sehr grosser Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist; mindestens 20 Gewichtsprocente  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf 100 Theile der Gesamt-Flüssigkeit. Dagegen fand ich bei 6 Versuchen mit der, ganz genau nach der Vorschrift in den Annalen der Chemie und Pharmacie 125, 293, ausgeführten Siewert'schen Methode (Reduction in alkalischer Lösung durch Zink und Eisen) stets viel zu niedrige Resultate, nämlich 16—26 pCt. zu wenig, obwohl ich  $2\frac{1}{2}$  bis 4 Stunden auf jeden Versuch verwendete, in einigen Fällen auch vorher noch längere Zeit in der Kälte stehen liess. Ein Verlust an Ammoniak durch unvollständige Austreibung oder Condensation fand nie statt; auf der anderen Seite war aber gegen ein Ueberspritzen von fixem Alkali in vollständigster Weise Vorsorge getroffen, und mag grade die nicht völlige Beobachtung dieses Umstandes in manchen Fällen Anderen höhere Resultate als mir gegeben haben. Auch die Modification von Hager (Zeitschr. anal. Chemie X, 334) und die

ursprüngliche Methode von F. Schulze (Dingler's Journ. 162, 287) gaben kein besseres Ergebniss. Mit meinen Resultaten sind Beobachtungen von Finkener, Hager, Wolf u. A. in Uebereinstimmung und wenn auch wieder andere Chemiker mit der Siewert'schen Methode genaue Resultate erhalten haben, so muss man doch constatiren, dass die Methode, auch bei scrupulöser Einhaltung der dafür publicirten Vorschriften, nicht immer richtige Resultate giebt, und sich daher vor allem nicht dazu eignet zur Controle anderer Methoden benutzt zu werden, wie dies mehrfach geschehen ist. Die Eisenvitriol-Methode (verbessertes Pelouze'sches Verfahren) ist daher grade in streitigen Fällen unbedingt vorzuziehen.

## II. Bestimmung der salpetrigen Säure.

Hier sind die Differenzen in den Angaben verschiedener Chemiker für verschiedene Untersuchungsmethoden noch grösser; vermuthlich weil man viel seltener die Methoden mit einem Ausgangsmateriale von absolut sicherer Zusammensetzung controlirt hatte. Als solches diente mir salpetrigsaures Silber, zweimal umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet; seine völlige Reinheit wurde durch Glühen und Wägen des Silbers erwiesen (0.4780 nach dem Glühen = 0.3357, ber. 0.3352; 0.5057 geglüht = 0.3532, ber. 0.3546). Damit wurde eine künstliche „Nitrose“ gemacht, indem je 5 Gr. des Salzes in 500 Cc. reiner, concentrirtester, absolut von Stickstoffverbindungen freier Schwefelsäure von 1.842 Volumgewicht aufgelöst wurden, mit der Vorsicht, dass das Salz erst auf dem Boden des Gefässes in Berührung mit der Schwefelsäure kam, also die frei werdende  $N_2O_3$  eine hohe Säureschicht passiren musste; dabei wurde sie so gut wie ganz absorbirt und nur eine oder zwei Blasen verloren. Die Flüssigkeit war vollständig klar, indem das Silbersulfat sich vermuthlich zu einem sauren Salze löste, und zeigte ein Volumgewicht von 1.851. Für die Bestimmung der  $N_2O_3$  in dieser „Silbernitrose“ zeigte sich von den untersuchten Methoden allein zuverlässig die Anwendung des von Feldhaus zuerst empfohlenen Kaliumpermanganats, aber nicht dann, wenn man dasselbe in die Nitrose einlaufen liess, sondern nur, wenn man umgekehrt operirte und die Nitrose in verdünntes Chamäleon laufen lässt. Im ersteren Falle tritt bei der Verdünnung der Nitrose Verlust durch Entweichen von NO ein; die Angabe von C. A. Winkler (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensations-Apparaten S. 26), dass man keinen Verlust erleide, wenn man die Nitrose mit dem vierfachen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure mische, in viel Wasser giesse und dann mit Chamäleon austitrire, fand sich nicht bestätigt. (Je 20 Nitrose verbrauchten 4.5 — 4.5 — 4.4 — 4.1 — 4.1 — 4.0 — 4.4 Cc. Chamäleon, statt 5.2, wobei die

Verdünnungen, Temperaturen u. s. w. verschieden gewählt werden.) Wenn dagegen die Nitrose aus einer Bürette zu dem Chamäleon gesetzt wird, so wird durch den Ueberschuss des letzteren die aus jedem Tropfen der Nitrose frei werdende  $N_2 O_3$  sofort oxydirt, ehe sie in  $NO$  und  $N_2 O_5$  zerfallen kann. Bei grosser Verdünnung des Chamäleons findet diese Oxydation in der Kälte nicht augenblicklich, sondern erst nach 1—2 Minuten statt und muss man daher bei dem Zusatze zuletzt vorsichtig sein und immer etwas zuwarten; dagegen bei mässiger Wärme (30—40°) geschieht die Entfärbung augenblicklich; bei über 50°, manchmal noch darunter wird die Flüssigkeit trüb (von  $Mn O_2$ ?) und ist dann nur mit Schwierigkeit genau auszutitriren. Je verdünnter das Chamäleon ist, desto höher darf man erwärmen, ehe man die Nitrose zusetzt, ohne obiges befürchten zu müssen. Bei Anwendung der „Silbernitrose“, welche mit concentrirter Schwefelsäure bereitet war, erwärmte sich die Flüssigkeit natürlich von selbst beim Zusatz der Nitrose, und zwar zu stark, nämlich über 80°, wenn man das Chamäleon (welches als Halbnormal-Lösung, anzeigend 0.004 O = 0095  $N_2 O_3$  per Cc. angewendet wurde) zu wenig verdünnt; erst bei Verdünnung mit dem zehnfachen Volum Wasser, oder beliebig mehr, wurden ganz constante Resultate erhalten. Auf 5 Cc. der Halbnormal-Chamäleonlösung wurden so verbraucht: 20.2—20.15—20.1—20.1—20.1—20.1—20.1 Chamäleon; 20.1 zeigt  $\frac{0.0475}{20.1}$ , also 0.236  $N_2 O_3$  auf 100 Cc. Nitrose, während die angewendeten 1.0000 Gr.  $Ag NO_2$  allerdings hätten 0.246 geben sollen; es ist aber schon oben bemerkt worden, dass es nie gelang, das  $Ag NO_2$  ohne Verlust von einer oder zwei Gasblasen aufzulösen, woraus sich die ganz constant gefundene Zahl 0.236 erklären mag. Bei geringerer Verdünnung des Chamäleons stieg das Resultat höher, d. h. es wurde weniger Nitrose verbraucht (18.6—18.7—19.7—19.7), aber trotz des anscheinend besseren Ergebnisses halte ich dasselbe für unrichtig, weil die Temperatur dabei auf 83—87° stieg, weil die Resultate nicht constant waren, sondern mit abnehmender Verdünnung stiegen, und weil grade das theoretische Resultat, welchem ein Verbrauch von 19.2 Nitrose entsprochen haben würde, wegen des erwähnten, geringen Verlustes an  $N_2 O_3$  beim Auflösen des  $Ag NO_2$  in der Schwefelsäure nicht erwartet werden konnte.

Bei Anwendung gewöhnlicher Fabriknitrose von 60—62° (1.7 bis 1.75 Volumgewicht) tritt keine solche Erhitzung beim Zusatz zu der Chamäleonlösung ein, wie im Falle meiner „Silbernitrose“, und kann man hier mit weniger Verdünnung arbeiten, muss sogar bei stärkerer Verdünnung die Flüssigkeit vorher auf 30 bis 40° erwärmen, wenn man eine prompte Reaction eintreten sehen will. In diesem Falle kann man bei einiger Vorsicht fast ebenso genaue Resultate erhalten,

wenn man das Chamaeleon aus der Burette zu der Nitrose setzt; jedoch nur dann, wenn man in folgender Weise arbeitet. Man bringt die Nitrose auf den Boden eines kleinen trockenen Becherglases und lässt etwa  $\frac{1}{4}$  des nöthigen Chamaeleons (dessen Menge, wenn man sie nicht schon vorher ungefähr weiss, man durch einen Vorversuch ermittelt) so darauf fließen, dass die Flüssigkeiten sich nicht vermischen, dass also eine ganz allmälige Oxydation und gleichzeitige Verdünnung der Nitrose stattfindet; nach zwei Minuten schwenkt man vorsichtig um, so dass die Flüssigkeiten sich allmähig mischen, wobei natürlich das Chamaeleon ganz entfärbt wird und titirt dann schnell mit mehr Chamaeleon aus der Burette bis zur Rothfärbung aus. Bei einiger Uebung erhält man damit für den Fabrikgebrauch vollkommen hinreichende Resultate; für genaues Arbeiten muss man jedoch das unbequemere, aber weit sicherere, Verfahren einschlagen, die Nitrose aus der Burette in die Chamäleonlösung zu gießen.

Es wurde auch die Titrirung mit Kaliumbichromat versucht, über welche, nach der von Gerstenhöfer eingeführten Modification des schon längst von ihm angewandten Verfahrens, ich durch die Güte des Hrn. P. Seybel in Liesing bei Wien genaue Einzelheiten empfang. Auch hier lässt man die Nitrose aus einer Burette in eine Lösung von Kaliumbichromat einlaufen und zwar so lange, bis die bald auftretende gelbgrüne Farbe in blaugrün übergegangen ist. Die Durchschnitts-Resultate damit weichen von denen der Chamäleon-Methode nicht sehr ab; aber man bleibt immer über den Farbenwechsel auf ca. 0.2 Cc. in Unsicherheit, was bei starken Nitrosen schon ziemlich viel ausmacht, während man bei dem Chamäleon bis auf einen Tropfen genau arbeiten kann, da es sich um den Unterschied zwischen rosa und farblos handelt. Keinenfalls kann deshalb die Bichromatmethode ebenso sehr als die Chamäleonmethode empfohlen werden.

Ein Versuch mit der Siewert'schen Methode ergab auch für Silberniträt ein ungünstiges Resultat (10.3  $\text{NH}_3$  statt berechneten 13.0), an sich ist aber diese Methode schon darum für die Analyse der Nitrose nicht zu empfehlen, weil sie eine vorgängige Neutralisation derselben durch Alkalien erfordert, wobei ein Verlust an  $\text{NO}$  sehr schwer zu vermeiden ist. So viel steht doch fest, dass man auch in diesem Falle die Siewert'sche Methode, deren Genauigkeit selbst im Princip so bestritten ist, nicht zur Controle anderer Methoden verwenden darf.

In England wendet man zu diesem Zwecke öfters den Harnstoff an. P. Hart (Muspratt's Chemistry vol. II, 1040) hat vorgeschlagen, salpetersauren Harnstoff in kochendem Wasser aufzulösen und Nitrose zuzusetzen, bis die Bläuung eines Tropfens Jodkalium-StärkeLösung einen Ueberschuss davon anzeigt. Die Methode ist völlig unbrauchbar; statt 32.5 Cc. meiner Silbernitröse wurden für 1.230 salpetersauren

Harnstoff nur 18.0 oder 17.5 Cc. verbraucht, bis die Klärung, wie oben, sofort eintrat; schon lange vor diesem Punkte trat sie aber nach einigen Secunden ein, so dass eine scharfe Grenze gar nicht zu constatiren war. Anscheinend ist dieses Verfahren einer Urprüfung nie unterworfen worden, sondern nur aus dem Millon'schen Verfahren zur Harnstoffbestimmung durch Umkehrung entstanden. Bedeutend bessere, aber auch viel zu wenig constante, Resultate wurden durch die von Crowder vorgeschlagene Modification (Chemical News XXIV, 238) erhalten, wobei man in einem Geissler'schen Kohlensäurebestimmungs-Apparat arbeitet und den zersetzten Harnstoff durch den Gewichtsverlust von  $\text{CO}_2$  und  $4\text{N}$  berechnet. Hier mag der Umstand, dass ein grosser Ueberschuss von Harnstoff angewendet wird, zu dem besseren, aber noch lange nicht genügenden Resultate beitragen, während die glatte Umsetzung eines Moleküles Harnstoff mit der genau erforderlichen Menge salpetriger Säure, wie Hart sie voraussetzt, nach den Untersuchungen von Claus (diese Berichte IV, 140) nicht zu erwarten steht.

### III. Bestimmung von salpetriger und Salpeter-Säure neben einander.

Diese gelingt in völlig genügender Weise, wenn man erst die salpetrige Säure durch Chamäleon oxydirt, dann ein gemessenes Volum Eisenlösung von bekanntem Titre zusetzt und wie bei der Bestimmung der Salpetersäure für sich verfährt; von der beim Rücktitriren mit Chamäleon angezeigten, der sämtlichen jetzt vorhandenen Menge von Salpetersäure entsprechenden Zahl von Cc. des Chamäleons muss man  $1\frac{1}{2}$  mal die Menge des zuerst für Oxydation der  $\text{N}_2\text{O}_3$  verbrauchten Chamäleons abziehen, und erhält dann durch die Differenz diejenige Menge, welche der ursprünglich vorhanden gewesenen Salpetersäure entspricht. Die ganze Operation wird in ein und demselben Kochkolben mit Kautschukventil vorgenommen.

Zur Urprüfung diente meine „Silbernitrose,“ nachdem in ihr noch auf 100 Cc. genau 1 Gr. reiner Kalisalpeter aufgelöst worden war. In zwei Versuchen wurden von diesem angewendet 0.2010, erhalten 0.2012; angewendet 0.1950, erhalten 0.1936. Als Gegenversuch wurde auch mit reiner Silbernitrose, ohne Salpeterzusatz, gearbeitet und dabei für 10.2 Cc. durch  $\text{N}_2\text{O}_3$  entfärbtes Chamäleon nach der Oxydation und nach Zusatz von 25 Cc. Eisenvitriollösung (= 15.65 Chamäleon) und Kochen etc. noch 0.5 Chamäleon zurückverbraucht. Den 10.2 entsprechen 15.3 bei der zweiten Titrirung; es hätten also nicht 0.5, sondern nur 0.35 Chamäleon zurückverbraucht werden sollen, da aber die mehrgefundenen 0.15 Chamäleon auf die Rosafärbung des ziemlich grossen Flüssigkeitsvolums gerechnet werden können, so ist das Resultat als völlig hinreichend genau anzusehen.

## IV. Analyse einer Fabrik-Nitrose.

Dieselbe stammte aus der Sodafabrik von Gebr. Schnorf zu Uetikon am Zürichsee, zeigte ein Volumgewicht und 1.691 bei 15° C. und war so gut wie völlig gesättigt, wie aus dem Geruche, anfänglichem Schäumen etc. zu ersehen war. Als Durchschnitt von 11 Versuchen wurde 4.6 Cc. davon nöthig befunden um 20 Cc. Chamäleon zu entfärben; bei 40° wurde (in 6 Versuchen) nur genau diese Zahl (4.6 Cc.) gebraucht. Dies entspricht einem Gehalte von 4.13 Gr.  $N_2O_3$  auf 100 Cc. der Nitrose. Trotz dieser ganz bedeutenden Stärke wurde in zwei sehr genauen Versuchen gar keine Salpetersäure neben der salpetrigen Säure aufgefunden (Mehrverbrauch gegen das für die  $N_2O_3$  berechnete Chamäleon nur 0.1 und 0.05 Cc. Chamäleon, welche zur Färbung der Flüssigkeit nöthig sind). Dieses Resultat ist freilich nicht sehr auffallend, da eigentlich Salpetersäure in der Nitrose gar nicht vorkommen sollte, denn direct dahin gelangen kann sie nicht gut, und nach den Untersuchungen von C. A. Winkler (a. a. O. S. 14) tritt eine Wiedergeb. von Salpetersäure aus Stickoxyd durch Luft-Sauerstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht ein; aber es steht in starkem Contraste mit den analytischen Resultaten von Winkler selbst, welcher in einer Nitrose 0.256 pCt.  $N_2O_3$  fand, und noch mehr mit denen von Kolb (Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse 1872, S. 235) welcher in einer solchen 0.9 und 1.14 pCt.  $N_2O_3$  fand. Vielleicht sind eben an diesem Widerspruche die analytischen Methoden schuld; beide wenden zwar Chamäleon an, aber Winkler nach Verdünnung der Nitrose, was eben zu Verlusten an salpetriger Säure und Bildung von Salpetersäure führt. Um mir darüber positive Gewissheit zu verschaffen, machte ich zwei Versuche mit reiner „Silbernitrose“, in welcher ich nach Verdünnung mit Wasser und Austitrierung mit Chamäleon nicht mehr, wie in den früheren, nach richtiger Methode ausgeführten, Analysen grade so viel Salpetersäure durch die Eisenvitriol-Methode zurückerhalten konnte, als dem anfänglich verbrauchten Chamäleon entsprach, sondern darüber hinaus noch weitere Salpetersäure fand, wie folgende Zahlen zeigen:

1) Wirklicher Gehalt der Nitrose 0.235  $N_2O_3$  in 100 Vol. Gefunden 0.180  $N_2O_3$  und 0.045  $N_2O_5$ , also auf  $N_2O_3$  berechnet, noch 0.027; zusammen also 0.207  $N_2O_3$ , was 0.028  $N_2O_3$  in Form von NO entwichen vermuthen lässt.

2) Gefunden 0.199  $N_2O_3$  und 0.036  $N_2O_5$ , entsprechend zusammen 0.220  $N_2O_3$ ; Verlust (als NO) = 0.015.

Winkler selbst hat es als zweifelhaft hingestellt, ob die von ihm gefundene Salpetersäure schon in der Nitrose vorhanden war oder sich erst beim Verdünnen derselben bildete, und ist dieser Zweifel jetzt als positiv für das Letztere entschieden zu betrachten. Kolb's Resultate verstehe ich nicht, da auch er die Nitrose in das

Chamäleon gosa, wie ich es thue; aber nach dem Vorangegangenen muss man es wohl als eines sicheren Beweises bedürftig hinstellen, dass in der Nitrose Salpetersäure vorkomme.

Bei der Ausführung obiger Arbeiten hat mir Hr. Th. Reinhart in dankenswerther Weise assistirt.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### 281. Adolf Baeyer: Ueber die Oxyphthalsäure.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 2. Juni.)

Die Darstellung der Oxyphthalsäure gelingt leicht durch Behandlung des Amidophthalsäureäthers mit salpetriger Säure <sup>1)</sup>.

Der Amidophthalsäureäther lässt sich nach folgender Methode bequem in grösserem Maassstabe darstellen. Die Phthalsäure wird mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure nach Faust's Vorschrift nitriert, die Nitrophthalsäure durch Zusatz von wenig Wasser abgeschieden und nach dem Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit wenig Wasser ohne weitere Reinigung in Alkohol gelöst und 24 Stunden in der Wärme mit Salzsäuregas behandelt. Der durch Wasserzusatz gefällte Aether wird zur Entfernung des sauren Aethers mit Sodalauge gewaschen. Der so erhaltene neutrale Nitrophthalsäureäther wird in Mengen von 20 Gr. in 100 Gr. absoluten Alkohol gelöst, mit 200 Gr. conc. Salzsäure versetzt und zu dieser Flüssigkeit Zinkstaub in kleinen Portionen (höchstens eine Messerspitze) unter Umschütteln und Abkühlen hinzugefügt, bis keine öligen Tropfen wahrzunehmen sind und deutliche Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach dem Filtriren der mit Wasser verdünnten Lösung wird mit Soda nahezu neutralisirt und darauf essigsaures Natron zugesetzt, wobei sich der Amidophthalsäureäther in öligen, bald krystallinisch erstarrenden Oeltropfen abscheidet. Die Operation nimmt  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden in Anspruch, man kann aber mehrere Portionen zu gleicher Zeit in Arbeit nehmen und erhält aus 100 Theilen Nitrophthalsäureäther circa 68 Theile aus Alkohol umkrystallisirten Amidophthalsäureäther, d. h. etwa 80 pCt. der berechneten Menge.

Zur Darstellung des Oxyphthalsäureäthers wird der aus Alkohol umkrystallisirte Amidoäther in Portionen von 10 Gr. in 400 Gr. verdünnter (1.5) Schwefelsäure gelöst und die trübe, etwas gelbliche Flüssigkeit durch Behandlung mit Thierkoble geklärt und entfärbt. Die grösste Schwierigkeit bei der Darstellung der Oxyphthalsäure be-

<sup>1)</sup> Diese Ber. X, 125.