

er unter Letzterem nur seine Untersuchung des Anthraflavons, so wird ihm die vorhergehende Besprechung hoffentlich gezeigt haben, dass unsere Wiederholung seiner Versuche nicht nur völlig gerechtfertigt, sondern auch nöthig war um eine seit 1874 schwebende Frage zu entscheiden. Dass Hr. Rosenstiehl auch die Verwandlung der von ihm gar nicht entdeckten Bioxyanthrachinone in Trioxyanthrachinone mittelst Kalilauge in dieses Gebiet einschliesst und für sich beansprucht, wagen wir nicht anzunehmen, trotzdem es aus seinen Worten hervorzugehen scheint.

Manchester, Anfang Februar 1878.

104. G. Lunge: Zur Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure.

(Eingegangen am 6. März; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beinahe gleichzeitig mit einer Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand, welche ich in diesen Berichten X, 1073 und später ausführlicher in *Dingler's Journal* CCXXV, 182 gemacht habe, erschien ein Aufsatz über die Bestimmung der Salpetersäure von J. M. Eder in der *Zeitschr. f. analyt. Chem.* XVI, 309. Dieser Autor macht ebenso wie ich auf die auffallenden Widersprüche in der Beurtheilung des Werthes der Reductionsmethode mit Zink und Eisen u. dgl. aufmerksam, und erklärt sich dies so, dass verschiedene Beobachter unter verschiedenen Umständen, denen zu geringe Bedeutung beigelegt wurde, arbeiteten; öfters werden sogar von verschiedenen Beobachtern ganz entgegengesetzte Umstände als entscheidend für die Richtigkeit der Resultate aufgestellt. Eder hat nun eine Anzahl von neuen Bedingungen aufgestellt, welche, wie er sagt, „die früher unzuverlässige Methode zu einer sehr genauen machen.“ Dahin gehört die veränderte Einrichtung des Apparates, eine ganz bestimmte Concentration der Kalilauge, langes Stehenlassen vor dem Erwärmen u. s. f., vor allem aber die Anwendung eines Luftstromes, welcher die Gase durch den Apparat durchsaugt; dieses Durchleiten von Luft sei „von ungeheurer Wichtigkeit für den Erfolg der Analyse.“ Die Reductionsmethode sei daher im Princip ganz richtig; aber bei Ausserachtlassung der nöthigen Vorsichtsmassregeln, die er bestimmt habe, gebe sie unzulängliche Resultate.

Dieses Letztere stimmt durchaus zu meinen eigenen Behauptungen, und ich muss es auch bestätigen, dass man bei genauer Befolgung von Eder's Vorschriften in der That völlig zufriedenstellende Resultate bekommt, wie ich bei mehreren mit Hrn. Salathe angestellten Versuchen gefunden habe, wobei wir mit reinem Salpeter arbeiteten. Trotzdem möchte ich mein früheres ungünstiges Urtheil über die

Reductions-methode mit Zink und Eisen im wesentlichen aufrecht erhalten. Einmal ist es ganz sicher, dass schon bei geringen Abweichungen von den grade passenden Verhältnissen der Concentration und anderen Umständen oft erhebliche Fehler entstehen; wenn man also nicht mit reinem Salpeter, sondern mit complicirten Mischungen arbeitet, so kann man sich keinesweges von vorn herein darauf verlassen, dass solche störende Umstände abwesend sind. Bei Gegenwart von organischen Substanzen ist die Methode von vorn herein nicht brauchbar. Aber wenn man selbst ihre Brauchbarkeit in allen anderen gewöhnlichen Fällen zugeben wollte, so sehe ich doch nicht ein, wie man sie gegenüber der verbesserten Pelouze'schen Methode empfehlen kann. Der Eder'sche Apparat nimmt einen grossen Raum ein, und die Ausführung einer Bestimmung erfordert den besten Theil eines ganzen Arbeitstages, wobei man wegen der steten Gefahr des Uebersteigens seine Aufmerksamkeit kaum einen Augenblick abwenden darf. Das Eisenvitriol-Verfahren dagegen, in der sehr vereinfachten und dabei doch völlig genauen Form, welche ich a. a. O. beschrieben habe, erfordert nur ein kleines Kölbchen mit Kautschukventil und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden Zeit. Freilich muss man, wie ich schon früher bemerkt habe, um in kurzer Zeit eine vollständige Reaction zu erhalten, in der Flüssigkeit mindestens 20 pCt. freier Schwefelsäure haben. Verdünnte Lösungen, welche an freier Säure ärmer sind, müssen eben erst durch längeres Kochen concentrirt werden, ehe sich die Reaction vollenden kann. Die von Eder behauptete schwierige Austreibung des Stickoxydes aus concentrirten Lösungen zeigte sich bei dem von mir angewendeten Säureüberschusse niemals, und ebensowenig eine Ausscheidung von wasserfreiem Salze. Die von ihm erwähnte schwierige Auflösung des Eisens in concentrirter Schwefelsäure kommt deshalb nicht in Frage, weil ich von vorn herein Eisenvitriollösung anwende und diese auf das Chamaeleon stelle. Ebensowenig habe ich bei den vielen von mir angestellten Versuchen eine Quelle von Ungenauigkeit darin gefunden, wenn man sofort nach dem Zusatze des Salpeters mit der Erhitzung beginnt. Ich werfe ein wenig Natriumbicarbonat in den Kolben, verschliesse ihn mit seinem das Ventil tragenden Kautschukpfropf und erhitze sofort. Will man sich damit nicht begnügen, so leite man durch ein zweites Rohr einen Strom von CO_2 in den Kolben ein. Alle Gründe, welche Eder zu Gunsten des Eisenchlorürs gegenüber dem Ferrosulfat anführt, fallen mithin weg, und es bleibt der zu Ungunsten des Eisenchlorürs sprechende, von ihm selbst angeführte „starke Chlorgeruch“, welcher beim Titriren der salzsauren Lösung mit Chamaeleon stets auftritt, und welcher wohl nicht so leichtin als „geringer Titrirungsfehler“ abzufertigen ist. Ich glaube also vor wie nach zur Salpetersäurebestimmung die Oxydation von Eisenvitriol in der von mir be-

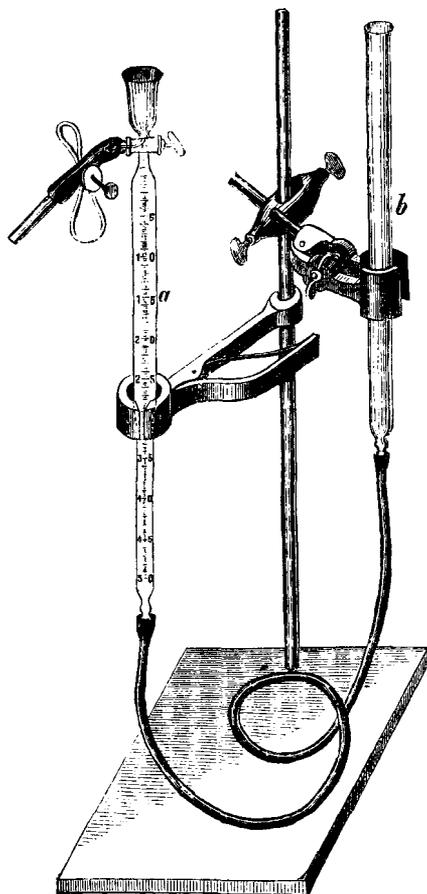
schriebenen (gewiss auch von vielen anderen Chemikern ganz ähnlich ausgeführten) Methode als viel einfacher und kürzer und dabei mindestens ebenso genau als die Reductionsmethode mit Zink und Eisen empfehlen zu können. Ich habe auch a. a. O. gezeigt, wie man sie in Combination mit Chamaeleon zur gleichzeitigen Bestimmung von salpetriger Säure und Salpetersäure benutzen kann.

Alle Oxydationsmethoden, in erster Linie solche, welche auf der Anwendung im Chamaeleon beruhen, leiden nun freilich an dem Uebelstande, dass sie in Gegenwart anderer oxydirbarer Körper ungenaue Resultate geben müssen. Schweflige Säure, arsenige Säure, Eisenoxydulsalze, organische Substanzen u. dgl. werden durch das Chamaeleon ebenso sehr afficirt, wie die salpetrige Säure. In der „Nitrose“ oder „Gay-Lussac-Thurmsäure“ der Schwefelsäurefabriken, auf welche sich meine früheren Untersuchungen im wesentlichen bezogen, kommen allerdings diese Körper in ungemein geringer Menge vor; selbst die arsenige Säure wird darin grösstentheils in Arsensäure verwandelt sein. Immerhin ist aber die Chamaeleonmethode bei solchen Fabrik-Säuren oder ähnlich verunreinigten Substanzen nicht mehr absolut genau, und es ist sehr wünschenswerth, eine Methode zu besitzen welche von diesem Vorwurfe vollständig frei ist. Eine solche ist nun von John Watts erfunden und durch eine Publikation von Davis in den *Chemical News* XXXVII, 45 bekannt gemacht worden. Sie beruht darauf, dass die, Säuren des Stickstoffs enthaltende, Schwefelsäure in ein graduirtes, mit Quecksilber gefülltes und in einer Quecksilberwanne stehendes Rohr eingeführt und darin mit dem Quecksilber geschüttelt wird, welches in ganz kurzer Zeit alle Stickstoffsäuren zu Stickoxyd (NO) reducirt; man bringt das Quecksilber innen im Rohre durch Eintauchen desselben in eine Depression der Wanne auf gleiches Niveau mit dem äusseren Spiegel und liest das Volum des Stickoxyds ab, welches man dann auf salpetrige oder Salpetersäure berechnet.

Es nimmt zwar im ersten Augenblicke nicht für die Zuverlässigkeit des neuen Verfahrens ein, dass Davis meint, für „technische Zwecke“ sei die erste Ablesung genau genug und nur dann, wenn „äusserste Genauigkeit“ verlangt werde, brauche man die Correction für Temperatur und Luftdruck zu machen. Das macht aber in Zürich z. B. meist einen Fehler von über 10 pCt. aus! Auch giebt zwar Davis eine grosse Anzahl von Analysen verschiedener technischer Produkte nach dieser Methode, aber nicht eine einzige Urprüfung derselben mit chemisch reinen Substanzen, noch solche mit absichtlich zugesetzten Verunreinigungen; für die Genauigkeit der Methode spricht also nur seine, nicht durch Belege gestützte, Behauptung. Es schien mir hinreichend interessant und wichtig, die Watt'sche Methode meinerseits einer Urprüfung zu unterziehen, und will ich dabei von vornherein angeben, dass ich allerdings ihre Genauigkeit vollkommen

bestätigt und auch gefunden habe, dass die Gegenwart von arseniger Säure und organischen Substanzen keine Störungen bewirkt.

In der von Davis beschriebenen Form ist freilich die Watt'sche Methode namentlich für technische Laboratorien sehr unbequem durch die Nothwendigkeit einer Quecksilberwanne, welche wenigstens an einer Stelle tief genug sein muss, um das ganze Rohr darin einzu-



senken. Davis hat dafür eine eigene Wanne construiert, welche nur $4\frac{1}{2}$ Kg. Quecksilber fassen soll; das Schütteln darin unter dem Niveau des Quecksilbers dürfte aber nicht ganz leicht sein. Auch muss das Reinigen des Instrumentes nach jedem Versuche eine unangenehme Arbeit sein. Ich habe daher einen Apparat construiert, welcher gar keine Wanne enthält, in welchem nur unbedeutend mehr Quecksilber gebraucht wird, als zur Füllung der Röhre selbst erforderlich ist (etwa

850 Gr.), bei welchem man gar nicht mit dem Quecksilber selbst in Berührung kommt, und welcher eine äusserst leichte Reinigung nach jedem Versuche gestattet. Dieser Apparat, welchen man „Nitrometer“ nennen kann, ist in vorstehender Figur abgebildet ¹⁾).

Derselbe sieht der von Bunte modificirten Rault'schen Gasbürette in einigen Stücken ähnlich, hat aber neben ganz anderem Zwecke und verschiedener Benutzungsart auch eine andere Einrichtung. Sein Haupttheil ist ein in $\frac{1}{5}$ Ccm. getheiltes, etwas über 50 Ccm. fassendes Rohr *a*, welches zur Bequemlichkeit des Aufhängens in seinem Stative in seiner unteren Hälfte etwas verengert ist. Unten ist dasselbe spitz ausgezogen; oben endigt es in einen Trichter, welcher mit dem Inneren des Rohres durch einen Hahn derselben Art communicirt, wie ihn Winkler für seine Gasbürette (und später Bunte) angewendet hat; sein Schlüssel hat nämlich eine grade Bohrung von oben nach unten, durch welche der Trichter mit dem Messrohr communicirt, und eine andere, gekrümmte Bohrung, durch welche man den Inhalt des Trichters in der Richtung der Axe des Hahnschlüssels seitlich ablaufen lassen kann. An den Hahnschlüssel ist dann noch ein Kautschukrohr mit Schrauben-Quetschhahn und ein kurzes Glasrohr angesetzt. Die Theilung des Messrohrs beginnt von dem Hahn selbst an und geht von oben nach unten. Das Messrohr *a* sitzt in einer Klammer, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr ausheben kann. Eine andere, an demselben Stative gleitende Klammer trägt ein einfaches cylindrisches, unten verjüngtes Glasrohr *b* von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser wie das Messrohr; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben. Um nun den Apparat zu gebrauchen, stellt man *b* so, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht, und giesst bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es nun unten in *a* einfließt, wird es sich natürlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man schliesst dann den Hahn, lässt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfließen, stellt *b* tiefer und lässt nun die zu prüfende Säure in den Trichter laufen, wobei man eine feine Pipette anwenden muss; natürlich muss man vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, dass das Rohr *a* dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Säure danach einrichten müssen. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes kann man die Säure in *a* einlaufen lassen, ohne

¹⁾ Hr. Glasbläser Cramer in Zürich liefert solche Apparate (ohne Stativ) zu 15 frs. das Stück.

Luft mitzureissen, und spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht rätlich, mehr als 8—10 Ccm. Säure in dem Apparate zu haben; viel besser ist es, wenn man weniger, z. B. 4—5 Ccm. im Ganzen anwendet; jedenfalls aber muss ein Ueberschuss von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaction gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwicklung beginnt bei salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure, bei Salpetersäure erst nach einigem Schütteln. Nach 1—2 Minuten langem Schütteln (5 Minuten sind sehr selten nöthig) ist die Reaction beendet. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es Stunden lang, ehe die Säure sich klärt und der Schaum sich absetzt; meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich; ohnehin muss man doch zur Temperatúrausgleichung etwas Zeit lassen. Man stellt nun durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, dass es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 Mm. Säurehöhe je 1 Mm. Quecksilberhöhe; oder aber man stellt das Quecksilber in beiden Röhren ganz gleich und subtrahirt die der Säureschicht entsprechende Quecksilberhöhe von dem Barometerstande. Das Volum des Stickoxydes lässt sich leicht bis auf $\frac{1}{20}$ Ccm. ablesen; es wird nach den Bunsen'schen Tabellen auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt und daraus nun der Gehalt der Säure berechnet. Jeder Ccm. bei 0° und 760 Mm. gemessenen Stickoxyds entspricht 1.343 Mgr. NO, oder 1.701 Mgr. N₂O₃, oder 2.417 Mgr. N₂O₅, oder 4.521 Mgr. NO₃K oder 3.805 Mgr. NO₃Na. Es ist natürlich auf diesem Wege nicht möglich, die salpetrige Säure neben der Salpetersäure zu bestimmen, sondern beide werden immer zusammen erhalten.

Nach Beendigung der Ablesung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn von *a* und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch Quecksilbersulfat getrübt ist, in den Trichter. Wenn das Quecksilber ebenfalls in diesen einzutreten anfängt, schliesst man den Hahn, lässt die Säure aus dessen axialer Bohrung nach Oeffnung des Quetschhahnes ab und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet. Vorher schliesst man den Quetschhahn wieder, damit keine neue Säure in das Seitenrohr läuft; übrigens kann man leicht den Hahnschlüssel so drehen, dass der Trichter während des Einfüllens neuer Säure weder mit dem Rohre *a*, noch mit der axialen Ausflussöffnung communicirt.

Folgende Beleganalysen erweisen die Genauigkeit der Bestimmungsmethode.

I. Salpetrige Säure. Chemisch reine Schwefelsäure, mit gewaschener N₂O₃ gesättigt, zeigte nach vielen übereinstimmenden Ver-

suchen mit der hier völlig genauen Chamaeleonmethode (vgl. meine frühere Publication) im Ccm. 0.03654 Gr. N_2O_3 . Salpetersäure war darin nicht nachzuweisen. Im Nitrometer wurde erhalten aus 1 Ccm. der Säure bei 18^0 und 727.3 Mm. (corr.) Druck:

23.7 Ccm. NO, corrig.	21.27 Ccm. =	0.03618 Gr. NO
24.2 - - -	21.73 - =	0.03695 -
24.3 - - -	21.82 - =	0.03700 -

II. Salpetersäure. 5 Ccm. einer Schwefelsäure, welche auf 100 Ccm. 1 Gr. NO_3K aufgelöst enthält, also = 0.050 Gr. NO_3K , zeigten bei 18^0 und 727.3 Mm. Druck:

12.2 Ccm. NO, corrig.	10.95 Ccm. =	0.04952 NO_3K
12.3 - - -	11.04 - =	0.04992 -

III. Salpetersäure und salpetrige Säure zugleich. 5 Ccm. der Säure II, 1 Ccm. der Säure I, welche zusammen 21.6 + 11.0 = 32.6 Ccm. NO geben sollten, ergaben bei 17^0 und 724.9 Mm. Druck 35.60 Ccm. = 31.87 Ccm. corrigirt. Es war hierbei über 10 Ccm. Säure im Apparat, und trotz guten Schüttelns wahrscheinlich die Berührung mit dem Quecksilber nicht energisch genug; daher ein kleiner Verlust.

IV. Beimischung von arseniger Säure. 30 Ccm. der salpetrigen Schwefelsäure I wurden mit 2 Gr. As_2O_3 versetzt, welche sich klar darin auflösten. 1 Ccm. der Lösung ergab bei $16\frac{1}{2}^0$ und 732.4 Mm. Druck 23.5 Ccm. NO, corrig. 21.35 = 0.03632 NO.

Zur sicheren Controle wurde sofort nachher 1 Ccm. der nicht mit As_2O_3 versetzten Säure I nochmals zersetzt und ergab ebenfalls genau 23.5 Ccm. NO.

Ferner wurde nochmals 1 Ccm. der Säure IV, und zugleich 1 Ccm. einer salpetersäurehaltigen Schwefelsäure angewendet, welche für sich 4.3 Ccm. NO entwickelte, zusammen also 21.35 + 4.3 = 25.65 Ccm. NO entsprachen. Gefunden wurde

28.3 Ccm. NO, corrig. 25.71, statt berechnet 25.65.

V. Beimischung von organischer Substanz. 30 Ccm. der Säure I mit 0.271 Glucose versetzt; 1 Ccm. bei 16^0 und 730.2 Mm. entwickelte 22.6 Ccm., corrigirt 20.51 Ccm. (Mittel der Versuche mit I: 20.6 Ccm.).

Es sind demnach sowohl arsenige Säure als Glucose und wohl auch andere oxydable Körper ohne alle Einwirkung auf die Genauigkeit dieser Methode.

Jedenfalls kann man mithin dieselbe Methode auch zur Bestimmung der Salpetersäure in natürlichen Wässern anwenden; man muss dann eine hinreichende Menge des Wassers bis beinahe zur Trockniss eindampfen, etwas Schwefelsäure zusetzen, um die Carbonate zu zersetzen, die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen austreiben und die Flüssig-

keit, welche nicht über 2—3 Ccm. betragen sollte, in das Rohr *a* einführen; man wäscht dann mit Schwefelsäure nach, der ein wenig Wasser schon vorher zugesetzt worden ist, um erhebliche Erhitzung innerhalb des Apparates zu vermeiden.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium.

105. M. Ballo: Chemische Untersuchung des Wassers des Donaustromes bei Budapest.

[Vorgelegt in der Sitzung der ung. Akad. d. Wissensch. vom 15. Decbr. 1873.]

(Eingegangen am 6. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit dem Bestande der provisorischen Wasserleitungs-Anlagen der Stadt Budapest (also seit zehn Jahren) bildet die Frage, ob bei der Errichtung des definitiven Werkes die künstliche oder natürliche Filtration des Donauwassers in Verwendung zu kommen habe, den Gegenstand einer lebhaften Discussion. Die Lösung dieser Frage ist aus Mangel an hinlänglichen Daten selbst heute noch nicht erfolgt, doch haben die in dieser Beziehung bis jetzt ausgeführten Untersuchungen die leitenden Kreise zur Erweiterung der provisorischen Anlagen vermocht. Der Brunnen des erweiterten Werkes wird nun parallel mit dem Donauströme in einer Entfernung von 40—50 Metern vom Ufer und bis ca. 5 Meter unter dem Nullpunkte in einer Länge von 2—300 Metern gelegt. Derselbe liegt in einer Schotterdecke, deren Mächtigkeit zwischen 6—7 Meter, oft darüber variirt und erhält nicht nur von der Donau, sondern auch von der Landseite reichlichen Zufluss. Ein solches Gemisch von Donau- und Grundwasser liefern auch die jetzigen Brunnen, indem ich aber die Veröffentlichung meiner Arbeiten über die Qualität dieses Gemisches, — welche ich seit zwei Jahren systematisch in einmonatlichen Zeiträumen forsetze — einer späteren Mittheilung vorbehalte, theile ich gegenwärtig nur die vor mehreren Jahren zur Kenntniss des Donauwassers ausgeführten Untersuchungen in ganz kurzem Auszuge mit. Dieselben wurden zwar mehr in geologischer Beziehung ausgeführt, die erwähnten späteren resp gegenwärtigen Arbeiten hingegen tragen einen rein hygienischen Charakter.

Das Donauwasser ist bis zum Jahre 1867 keiner systematischen Untersuchung unterworfen worden. In diesem Jahre (Monat Juli und August) hat mein Vorgänger, Prof. Preyß, 84 Bestimmungen der Donauschlammmenge gemacht, musste jedoch in Folge eines Lungenleidens, dem er auch 8 Jahre später erlag, seiner Stelle und seinen Arbeiten entsagen. Auf seinen Wunsch habe ich diese Arbeit als ein Vermächtniss übernommen und zu Ende geführt, zu welchem Zwecke