

Gewicht des Niederschlags von 1 g höchstens 5 mg, bei einem Gewicht von 10 mg höchstens 2 mg.

Ist neben Phosphorsäure Arsensäure vorhanden, so geht letztere zum Theil in den Niederschlag ein; eine geringe Menge gelöster Kieselsäure ist ohne merklichen Einfluss, wenn man mit dem Filtriren nicht über 24 Stunden wartet. Einen Arsensäure enthaltenden Niederschlag löst man in überschüssigem Ammoniak, sättigt die Lösung vollständig mit reinem Schwefelwasserstoff, erhalten durch Zersetzen von Schwefelnatrium, erwärmt nach Zusatz von in Schwefelammonium gelöstem Schwefel, fällt mit Chlorwasserstoffsäure, dampft das Filtrat ein und fällt nochmals mit Molybdänsäurelösung. Schwefelwasserstoff, aus käuflichem Schwefeleisen entwickelt, enthält mehr oder weniger Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff. Gegenwart von Eisenchlorid scheint bei der Fällung nur so zu wirken, wie etwa die entsprechende Menge Chlorwasserstoffsäure. Der Gehalt des Niederschlags an Eisenoxyd ist nicht so beträchtlich, dass er einen erheblichen Einfluss auf das Resultat ausübt.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen übergiesst man das gepulverte Material mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4, erhitzt bis die Zersetzung vollendet ist, dampft die Lösung in einem Porzellantiegel bis zur Trockniss ab, glüht den Rückstand schwach, löst denselben in starker Chlorwasserstoffsäure auf und behandelt die filtrirte Lösung auf die angegebene Weise.

In den „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, April 1877“ ist in der Abhandlung „Preisgekrönte Lösung der Aufgabe über die Bestimmung des Phosphorgehalts in Eisenerzen, Roheisen und schmiedbarem Eisen, von O. Korschelt“ zur Bestimmung der Phosphorsäure das Verfahren angegeben, dieselbe aus Weinsteinensäure enthaltender Lösung bei erhöhter Temperatur als phosphormolybdänsaures Kali abzuscheiden und zu wägen. Wenn nun auch der Ersatz des Ammons durch Kali, so wie der Zusatz von Weinsteinensäure die Abscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure verzögert oder verhindert, so mag es doch möglich sein, bei Anwendung von Kalisalzen und Weinsteinensäure die Phosphorsäure richtig zu bestimmen, aber bei Befolgung der von O. Korschelt gegebenen Vorschrift findet man in einem Eisen, welches 0.1 pCt. Phosphor enthält, nicht einmal die Gegenwart desselben.

**429. G. Lunge: Zur Darstellung von salpetriger Säure.**  
(Eingegangen am 21. August.)

Im Anschluss an meine Mittheilung in diesen Berichten XI, 1229 habe ich festzustellen gesucht, unter welchen Bedingungen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure und Stärke sich vor-

zugsweise salpetrige Säure erhalten lässt. Auch bei diesen Versuchen habe ich die Gase in concentrirter reiner Schwefelsäure aufgefangen und in der erhaltenen Lösung einmal durch Chamäleon den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff, auf der anderen Seite durch das Nitrometer den gesammten in Form von Säuren anwesenden Stickstoff bestimmt. Ich gebe im Folgenden nur die Endresultate der Versuche, welche sämmtlich doppelt angestellt wurden und ohne Ausnahme sehr gut mit einander übereinstimmten. Die gleichzeitige Anwesenheit von Stickoxyd, welches bekanntlich in concentrirter Schwefelsäure fast ganz unlöslich ist, wurde als erwiesen angesehen, wenn ein, durch die concentrirte Schwefelsäure in zwei Vorlagen unabsorbirt durchgehendes, farbloses Gas beim Austritte an die Luft rothe Dämpfe gab.

I. Salpetersäure und arsenige Säure. Letztere wurde als gepulverte, glasige Säure angewendet, die Salpetersäure durch einen Tropftrichter allmählig eingegossen, die Reaction anfangs durch gelindes Erwärmen eingeleitet, dann durch Abkühlung in kaltem Wasser gemässigt. Die Vorlagen wurden zuerst mit Kohlensäure gefüllt. Die Volumgewichte verstehen sich sämmtlich für 25° C.

1) Salpetersäure von 1.20 V.-G. giebt fast nur NO; nur ganz wenig N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachzuweisen.

2) Salpetersäure von 1.25 V.-G. giebt sehr viel NO, und noch immer so wenig N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dass man bei dieser Stärke noch nicht arbeiten kann.

3) Salpetersäure von 1.30 V.-G. giebt immer noch etwas NO, aber ganz vorwiegend N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches in Strömen entweicht und in welchem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch die Analyse nicht nachzuweisen, also jedenfalls in höchst geringer Menge vorhanden ist.

4) Salpetersäure von 1.35 V.-G. verhält sich ganz ebenso, doch kommt jetzt fast gar kein NO mehr mit.

5) Salpetersäure von 1.40 V.-G. giebt (wie alle stärkeren) gar keine merklichen Mengen von NO, sondern ein Gemenge von 100 Mol. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 126 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

6) Säure von 1.45 V.-G. giebt 100 Mol. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 284 Mol. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

7) - - 1.50 - - 100 - - - 903 - -

Die zu den letzten Versuchen dienende Salpetersäure war durch gelindes Erwärmen und anhaltendes Durchleiten von Kohlensäure entraucht worden.

II. Salpetersäure und Stärke. Die Operation wurde ganz wie bei arseniger Säure ausgeführt.

1) Säure von 1.20 V.-G. hat so gut wie gar keine Einwirkung.

2) - - 1.33 - giebt neben ein wenig NO, eine Verbindung von genau der Zusammensetzung N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3) Säure von 1.40 V.-G. giebt auf 100 Mol. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25 Mol. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

4) - - 1.50 - - - 100 - - - 60 - - -

Es eignet sich also zur Entwicklung einer, von Untersalpetersäure jedenfalls fast vollständig freien, salpetrigen Säure nur eine Salpetersäure von 1.30 bis 1.35 V.-G., wobei es ziemlich gleichgültig ist, ob man als reducirenden Körper Stärke oder arsenige Säure wählt; stärkere Salpetersäure giebt (vielleicht in Folge einer secundären Reaction der gebildeten salpetrigen Säure auf die Salpetersäure) um so viel mehr Untersalpetersäure, je stärker sie ist, jedoch in höherem Grade nur mit arseniger Säure.

Die Frage, ob das entstehende Gas wirklich  $N_2O_3$  ist oder aus einer Mischung von  $NO$  und  $NO_2$  (resp.  $N_2O_4$ ) besteht, wird durch obige Versuche nur insofern direkt berührt, als man für den zweiten Fall die etwas unwahrscheinliche Annahme machen müsste, dass das Gemenge im Augenblicke, wo es mit der Schwefelsäure in Berührung kommt, sofort und quantitativ in  $N_2O_3$  übergeht, da ja sonst  $NO$  fortgehen und in der Säure ein Gemenge von salpetriger und Salpetersäure aufgefunden werden müsste. Allerdings haben mir direkte Versuche gezeigt, dass Stickoxyd, geleitet durch Schwefelsäure, welche vorher mit dem durch Erhitzen von salpetersaurem Blei entwickelten Gase gesättigt worden war, in ganz erheblichem Maasse absorbtirt wurde, und Analysen der Säure vor und nach der Operation zeigten, dass die, vorher mit der Salpetersäure in fast gleichem Molecularverhältnisse stehende salpetrige Säure (was also  $N_2O_4$  anzeigte), jetzt in grossem Uebergewichte vorhanden war; aber auch bei Durchleiten eines grossen Ueberschusses von Stickoxyd gelangte ich doch nur auf ein Verhältniss von 77 Mol.  $N_2O_3$  zu 100 Mol.  $N_2O_4$ . Wenn also auch das Stickoxyd die Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung zu salpetriger Säure reducirt und mithin keine absolute Unmöglichkeit vorliegt, dass ganz genau Molekül für Molekül sich in dieser Weise umsetzt, es bleibt immerhin die Annahme höchst unwahrscheinlich, dass ein rein mechanisches Gemenge von  $2NO$  und  $N_2O_4$  beim Durchstreichen durch eine 10 mm hohe Schicht von Schwefelsäure gerade ganz genau  $2N_2O_3$  ergeben solle. wie ich es bei Anwendung von Salpetersäure von 1.3 bis 1.35 stets gefunden habe. Zwar wird von Luck (Zeitschr. anal. Chemie VIII, 402) und Moser (Pogg. Ann. [2] II, 139) die Annahme der Spaltung von  $N_2O_3$  in die beiden anderen Stickstoffoxyde darum vorgezogen, weil sie die Absorptionsspectren der salpetrigen und Untersalpetersäure identisch fanden, aber abgesehen davon, dass es keineswegs als unmöglich angesehen werden kann, dass zwei einander so nahe stehende Oxyde desselben Elementes in dem sichtbaren Spectrum dieselben Linien zeigen, scheint mir obiges Argument an dem Fehler zu leiden, dass man bis jetzt wohl kaum mit Sicherheit eine von Untersalpetersäure absolut freie salpetrige Säure, und umgekehrt, im dampfförmigen Zustande darstellen kann. Es scheint mir daher bis jetzt noch wahrscheinlicher, dass auch  $N_2O_3$

im dampfförmigen Zustande bei einer die gewöhnliche Luftwärme nicht erheblich überschreitenden Temperatur beständig ist; jedoch beabsichtige ich diese Sache noch anderweitig zu untersuchen.

Zürich, techn.-chem. Laborat. d. Polytechn., Juli 1878.

**430. R. Anschütz: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf maleinsaures und auf fumarsaures Silber.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. August.)

Die Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure ist trotz der zahlreichen in diesem Gebiete unternommenen Experimentaluntersuchungen immer noch eines der dunkelsten Probleme der organischen Chemie. Es liegt eben nicht in meiner Absicht auf die vorliegenden Versuchsergebnisse näher einzugehen und die hierauf basirten theoretischen Ansichten zu discutiren. Aber es scheint mir, dass eine befriedigende Lösung der Isomeriefrage der Fumar- und Maleinsäure für die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie von fundamentaler Bedeutung werden könnte.

Vor Allem erschien mir ein vergleichendes Studium der nächsten Derivate der beiden Säuren nothwendig. Denn aus der Zusammenstellung der hierher gehörigen Körper ergibt sich, dass bei der Maleinsäure gerade die Derivate fehlen, die von der Fumarsäure bekannt sind.

Fumarsäure:	Maleinsäure:
Chlorid,	fehlt,
fehlt,	Anhydrid,
Diäthyläther,	fehlt,
Imid,	fehlt.

Die Ausfüllung der hier vorhandenen Lücken, d. h. die Darstellung des Chlorides, Imides und des Diäthyläthers der Maleinsäure einer- und des Anhydrides der Fumarsäure andererseits ist von mir unternommen worden, da ich mir von diesen Versuchen neue, nicht unwichtige Aufschlüsse über die vorliegende Isomeriefrage verspreche. Ich will vorläufig meine bei einem Versuch der Darstellung der Diäthyläther beider Säuren gemachten Erfahrungen mittheilen.

Bei der auffallenden Verschiedenheit des Verhaltens der Silbersalze der beiden Säuren, bei dem glatten Verlauf der Reaction von Jodäthyl auf die Silbersalze organischer Säuren überhaupt, hielt ich es für zweckmässig nach dieser Reaction die betreffenden Diäthyläther zu gewinnen. Der Fumarsäurediäthyläther ist entweder aus Aepfelsäure oder aus Fumarylchlorid erhalten worden. Die letzte Literaturangabe über denselben rührt meines Wissens von Lauben-