

282. G. Lunge: Ueber die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den vorstehenden Mittheilungen ist die von mir seit längerer Zeit angewendete Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in dessen höheren Oxyden mittelst des »Nitrometers« als die bei meinen Analysen dienende angeführt. A. H. Allen (*Journal of the Society of Chemical Industry* 1885, S. 178) hat eine Menge von neuen und interessanten Anwendungen meines Nitrometers beschrieben, dabei aber auf einige vermeintliche kleine Uebelstände hingewiesen, welche er durch besondere Maassregeln vermeiden will. Hierher gehört z. B. die Bildung einer Art Schaumschicht zwischen Quecksilber und Säure, welche die augenblickliche Ablesung des Quecksilberniveau's verhindert, weshalb Allen auf das Quecksilber in der »Niveauröhre« von vornherein eine ähnliche Mischung von Säure und wässriger Lösung giesst, wie sie in der Messröhre entsteht, und dann beide Flüssigkeiten oben ins Niveau bringt. Dies kann ich nicht billigen; eine augenblickliche Ablesung des Stickoxyd-Volums kann ich durchaus nicht empfehlen, weil erstens die Temperatur des Gases und der Flüssigkeiten sich mit der der Atmosphäre ausgleichen muss, und zweitens man der Säure im Messrohr einige Zeit zum völligen Zusammenlaufen geben muss, während welcher Zeit der erwähnte Schaum sich ohnehin vollkommen zertheilt. Schaum auf der Oberfläche der Säure kann man durch Sparsamkeit im Einfetten des Hahnes vermeiden; bei Anwendung von Vaseline habe ich solchen überhaupt nie gefunden.

Ernstlicher sieht ein anderer Einwurf aus, den Allen anführt, nämlich dass starke Schwefelsäure ein erhebliches Lösungsvermögen für Stickoxyd besitze, dass man also nicht den vollen Betrag des Gases erhalte, wenn man nicht die Säure nachträglich verdünne. Wie er anführt, will Bailey bei Anwendung von Säure von 1.62 sp. Gew. noch ein Quantum von 0.5ccm Gas nach weiterer Verdünnung erhalten haben; bei stärkerer Säure soll diese Fehlerquelle noch grösser sein, und Allen empfiehlt daher solche Verdünnungen anzuwenden, dass auf 3 Volum starker Säure 2 Volum Wasser oder wässrige Flüssigkeit komme. Dies stimmt von vornherein nicht mit der eben erwähnten Angabe von Bailey, denn aus 3 Volum concentrirter Schwefelsäure von 1.84 spec. Gewicht und 2 Volum Wasser erhält man eine Säure von 70.5 pCt. Schwefelsäure, oder grade 1.62 spec. Gewicht, welche ja nach weiterer Verdünnung noch 0.5 ccm Gas abgeben soll! Man müsste also jedenfalls noch viel weiter verdünnen, wenn Bailey's Beobachtung richtig wäre; und es wäre merkwürdig, dass man bei Tausenden von Analysen dies übersehen haben sollte. Aber dies ist

eben nicht der Fall; es muss hier ein experimenteller Irrthum vorliegen (vielleicht grade verursacht durch zu schnelles Ablesen, ehe das Gas wieder völlig abgekühlt war), wie Folgendes zeigt.

Nach Cl. Winkler und nach J. Kolb soll sich Stickoxyd in concentrirter Schwefelsäure gar nicht auflösen; beide sagen, dass eine Säure, durch welche luftfreies Stickoxyd längere Zeit geleitet worden war, auf Chamäleon überhaupt nicht einwirke. Diese Versuche mussten nun wiederholt werden, um etwa von jenen Forschern übersehene Minimalmengen aufzufinden. Zunächst brachte ich im Nitrometer eine gewisse Menge Schwefelsäure, 6–12 ccm, durch längeres Schütteln mit reinem Stickoxydgas in Berührung, las das Volum des Gases ab, verdünnte mit 4–10 ccm Wasser, schüttelte von neuem, liess wieder auf die Zimmertemperatur erkalten und las nach genauer Einstellung des Niveaus nochmals ab. Dieser Versuch wurde oft wiederholt. Dabei vermehrte sich das Gasvolum um 0.05 bis 0.15 ccm; die stärkere Vermehrung trat bei stärkeren Verdünnungen ein, und rührte augenscheinlich von der bei verdünnter Schwefelsäure schon merklichen Tension des Wasserdampfes her. Die wirkliche Volumvermehrung des Gases beträgt also 0.05 oder höchstens 0.1 ccm, jedenfalls eine für die meisten Fälle zu vernachlässigende Grösse, während die von Bailey angegebenen 0.5 ccm einen groben Fehler bedeuten würden. Nach dem Ausfall der gleich zu beschreibenden Versuche möchte ich selbst die erwähnte kleine Volumvermehrung als nicht von Entwicklung von Stickoxyd herrührend ansehen.

Directe Versuche über die Löslichkeit von Stickoxyd in Schwefelsäure werden ebenfalls mit Hilfe des Nitrometers angestellt, welches sich dafür ganz ausgezeichnet eignet und auch sonst in sehr vielen Fällen als das bequemste Absorptiometer empfohlen werden kann. Eine gewisse Menge (15–20 ccm) möglichst reiner Schwefelsäure wurde in das Nitrometer gebracht, durch Heben des Niveaurohres alle Luft ausgetrieben, der Dreiweghahn so gestellt, dass der Becher mit der Seitenöffnung communicirte, mittelst dieser der Becher mit Wasser ausgespült und getrocknet. Bei gleicher Stellung des Hahnes wurde derselbe mit den Trockenröhren eines Stickoxyd-Gasometers verbunden und trockenes Stickoxyd durchgeleitet, bis dasselbe alle Luft aus den Verbindungsröhren und dem Becher verdrängt hatte. Nun wurde der Hahn um 180° gedreht, so dass die Seitenöffnung mit dem Inneren des Messrohres communicirte, durch Senken des Niveaurohres einige Cubikcentimeter Stickoxydgas angesaugt, der Hahn geschlossen und die Verbindung mit dem Gasometer gelöst. Hierauf wurde der Becher, um das Stickoxyd daraus zu verdrängen, mit Wasser gefüllt, das aus der Seitenöffnung ablaufen konnte, und wieder getrocknet. Nun wurde anhaltend (50–100 mal) geschüttelt, was natürlich viel leichter als bei dem schweren Bunsen-

schen Absorptiometer angeht, und darauf das Niveauröhr so gestellt, dass das Quecksilber in demselben nicht nur den Druck der Säureschicht im Messrohr, sondern auch den Unterschied zwischen dem herrschenden Barometerstand und 760 mm compensirte. (Selbstverständlich hätte man auch bei beliebig höherem oder niedrigerem Druck arbeiten können, was gerade ein besonderer Vorzug des Apparates ist.) Nach einiger Ruhe wurde durch Höherstellen des Niveauröhres und Oeffnen des Hahnes das überschüssige Gas aus dem Messrohr verdrängt und der Hahn seitlich mit einer engen, leicht auf 0.01 ccm abzulesenden Glashahn-Bürette verbunden, durch welche man schon vorher Kohlensäure geleitet hatte, was während des Titirens von oben fortgesetzt wurde, um den Einfluss der Luft auf das in der Säure gelöste Stickoxyd abzuhalten. Die Säure wurde zuerst in die Bürette hinübergedrängt und aus dieser in genau titrirte, sehr verdünnte Chamäleonlösung bis zur Entfärbung auslaufen gelassen, um das aufgelöste Stickoxyd zu bestimmen. Da es sich um sehr geringe Mengen handelte, so konnte man nur 1 ccm des Chamäleons anwenden, dessen Oxydationsfähigkeit = 0.000196 g Sauerstoff oder 0.000245 g Stickoxyd war; es wurde vor Einfließen der Säure mit Wasser verdünnt und schwach erwärmt. Die Wirkung der angewendeten Schwefelsäure auf das Chamäleon vor der Behandlung mit Stickoxyd war auf 28 ccm Säure = 1 ccm Chamäleon bestimmt worden, wonach für jeden beim Titiren verbrauchten Cubikcentimeter starker Säure 0.036 ccm Chamäleon zur Abrechnung kommen musste.

Die Beobachtungen ergaben nun folgende Werthe: a) Concentrirte Schwefelsäure (1.84 spec. Gewicht = 96 pCt. Schwefelsäure), mit Stickoxyd bei 18° und 760 mm Druck gesättigt, nahm in zwei verschiedenen Versuchen so viel Stickoxyd auf, dass auf 1 ccm des Chamäleons 4.33 resp. 4.22 ccm der Säure kamen, also im Mittel 4.28 ccm. Hier von ist abzuziehen $4.3 \times 0.036 = 0.15$, bleibt also 4.13 ccm Säure = 1 ccm Chamäleon, oder 1 ccm Säure = 0.242 ccm Chamäleon = 0.0000593 g Stickoxyd = 0.035 ccm Stickoxyd. b) Verdünnte Schwefelsäure, spec. Gewicht 1.500 = 60 pCt. Schwefelsäure, absorbirte so viel Stickoxyd bei 18° und 760 mm Druck, dass bei zwei verschiedenen Versuchen 1 ccm Chamäleon 8.42 resp. 8.90, im Mittel 8.66 ccm Säure verbrauchte. Hiervon muss man wieder 0.15 ccm abziehen, bleibt also 8.51 ccm oder 1 ccm Säure = 0.117 ccm Chamäleon = 0.0000287 g Stickoxyd = 0.017 ccm Stickoxyd.

Da man nun, um die Säure a) in die Säure b) zu verwandeln, 1 Volum der ersteren mit 1 Volum Wasser versetzen muss, so entspricht 0.017 ccm Stickoxyd in 1 ccm der Säure b): 0.034 ccm Stickoxyd in 1 ccm der Säure a). In Wirklichkeit hatte diese 0.035 ccm Stickoxyd absorbirt. Beim Verdünnen der mit Stickoxyd gesättigten Säure von 1.84 auf 1.50, d. i. mit dem gleichen

Volum Wasser, entweicht also überhaupt gar kein Stickoxyd. Die von Bailey gemachte Beobachtung ist also jedenfalls unrichtig, und das von Allen empfohlene Verfahren nicht dazu geeignet, einen durch Absorption von Stickoxyd in der Säure entstandenen Fehler zu verbessern. Aber dieser Fehler ist nach den obigen Bestimmungen so gering, dass er für alle gewöhnlichen Fälle vernachlässigt werden kann, da er in die gewöhnlichen Versuchs- und Ablesungsfehler fällt.

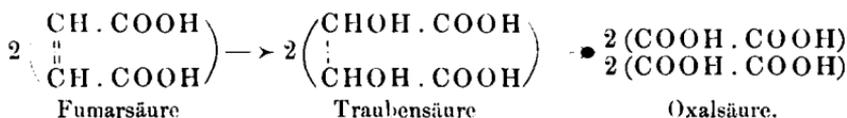
Zürich. Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

283. R. Anschütz und C. Hintze: Ueber das Diammoniumoxalat.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Bei der Oxydation der Fumarsäure entsteht neben Traubensäure Oxalsäure, und zwar um so mehr Oxalsäure, je unvorsichtiger die Oxydation mit Kaliumpermanganat geleitet wird. Offenbar ist die Traubensäure das primäre Product der Oxydation und die Oxalsäure entsteht erst durch weitere Oxydation der Traubensäure:



In der Abhandlung von Kekulé und Anschütz¹⁾ »Ueber Tanatar's Trioxymaleinsäure« war darauf hingewiesen worden, dass die Resultate der Oxydationsversuche der Fumarsäure und Maleinsäure den Gedanken nahe legen, die Isomerie beider Säuren beruhe wahrscheinlich auf demselben Grunde wie die Isomerie der Traubensäure und der inactiven Weinsäure, die Fumarsäure bestehe aus Links- und Rechtsmaleinsäure.

Wenn uns die Bildung der Traubensäure aus Fumarsäure die doppelte Formel für die letztere Substanz wahrscheinlich macht, wäre nicht vielleicht dieselbe Annahme für die Oxalsäure, die neben der

¹⁾ Diese Berichte XIV, 717.