

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{10}N_2O_2$
C	74.4	74.45 pCt.
H	4.1	3.6 »
N	9.8	10.2 »

Die Untersuchung dieser Reactionen wird im Erlanger Laboratorium fortgesetzt und namentlich auf substituirte Chinone, wie z. B. Chlor- und Oxychinone, ausgedehnt werden.

454. G. Vortmann: Ueber die Anwendung der Elektrolyse bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Electrolyse hat bisher bei der quantitativen Bestimmung von elektro-negativen Elementen und Atomgruppen sehr beschränkte Anwendung gefunden, und doch dürften sich die Veränderungen, welche der galvanische Strom in Lösungen verursacht, sehr häufig auch zur Bestimmung der Metalloide verwerthen lassen. Ich habe es versucht, die Elektrolyse zunächst bei der Bestimmung der Salpetersäure anzuwenden.

Es ist bekannt, dass der galvanische Strom bei seinem Durchgang durch saure Lösungen hauptsächlich reducirend wirkt, in alkalischen Flüssigkeiten hingegen Oxydationen veranlasst. Die Bildung von Ammoniak bei der Elektrolyse salpetersaurer Salze ist ebenfalls eine längst bekannte Thatsache. Ich ermittelte nun die Bedingungen, unter welchen diese Reduction erfolgt, und habe gefunden, dass die Salpetersäure durch den galvanischen Strom weit leichter und bequemer in Ammoniak übergeführt werden kann, als nach den bisher bekannten Methoden.

Wird durch verdünnte Salpetersäure oder die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines Alkalinitrats der galvanische Strom geleitet, so findet auch nach mehrtägiger Einwirkung keine Ammoniakbildung statt. Wohl aber wird die Salpetersäure stets zu Ammoniak reducirt, wenn gleichzeitig ein Metallsalz zugegen ist, das durch den Strom in saurer Flüssigkeit unter Abscheidung des Metalles zersetzt wird. Am besten eignet sich hierzu ein Kupfersalz, doch findet auch bei Anwesenheit eines Platin- oder Quecksilbersalzes vollständige Reduction statt. Wenn die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält, kann auch bei Anwesenheit eines Zinksalzes die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak erfolgen, nur ist man dann nicht sicher, ob alle Salpetersäure reducirt wurde.

Die Bestimmung der Salpetersäure wird in der Weise ausgeführt, dass man die Lösung des salpetersauren Salzes in einer Platinschale mit einer genügenden Menge von reinem Kupfersulfat versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und elektrolysiert. Es ist vortheilhaft, die Abscheidung des Kupfers mittelst eines schwachen Stromes (1—2 ccm Knallgas pro Min.) zu bewerkstelligen; wenn alles Kupfer abgeschieden ist, dampft man die Flüssigkeit auf einen kleinen Rest ein und destillirt das Ammoniak wie üblich. Die Menge des Kupfersalzes richtet sich nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure; bei der Bestimmung der letzteren im Kaliumnitrat muss man mindestens halb so viel krystallisirtes Kupfersulfat anwenden, als Kaliumnitrat genommen wurde. Uebrigens kann man auch mit einer geringeren Menge auskommen, nur muss man dann das Kupfer entsprechend langsamer abscheiden, während auch eine grosse Menge nicht hinreicht, wenn man dasselbe mit starkem Strome rasch abscheidet.

Zu den folgenden Beleganalysen wurde Kaliumnitrat angewandt; dieses enthält 13.88 pCt. Stickstoff. Das aus der Salpetersäure entstandene Ammoniak wurde nach Zusatz von Natronlauge abdestillirt und maassanalytisch bestimmt; hierzu dienten eine fünfteluormale Schwefelsäure und ebensolche Ammoniaklösung. Der Wirkungswerth der Schwefelsäure wurde in folgender Weise ermittelt:

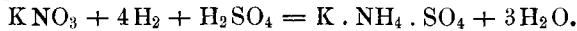
0.4876 g krystallisirtes Kupfersulfat wurden elektrolytisch zersetzt; die hierbei in Freiheit gesetzte Schwefelsäure wurde mit der Ammoniaklösung titirt; als Indicator diente Cochenille. Es wurden verbraucht: 19.6 ccm Ammoniaklösung und da diese der fünftelnormalen Schwefelsäure vollkommen gleichwerthig war, ergibt sich, dass von 1 ccm der letzteren 0.0028017 g Stickstoff in Form von Ammoniak gebunden werden.

	Angewandt		Durch das NH ₃ neutralisirt $\frac{n}{5}$ H ₂ SO ₄ ccm	Gefunden	
	KNO ₃ g	CuSO ₄ .5H ₂ O g		N g	N pCt.
1.	0.4545	1.1453	22.4	0.0627581	13.81
2.	0.7220	0.3145	35.4	0.0991802	13.64
3.	0.4040	0.6290	20.0	0.056034	13.87
4.	0.6127	1.50	30.3	0.084891	13.85

Die folgenden Beleganalysen wurden in der Weise ausgeführt, dass das Kaliumnitrat in Wasser gelöst und die Lösung mit einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure versetzt wurde. Die positive Elektrode war mit Kupfer überzogen worden. Der galvanische Strom wurde nun durch die Flüssigkeit geleitet, bis alles Kupfer auf

der negativen Elektrode sich abgeschieden hatte. War viel Nitrat zugegen oder war die positive Elektrode nur wenig mit Kupfer überzogen, so wurde die Stromrichtung gewechselt, sodass das Kupfer wieder von der einen Elektrode zur anderen wandern musste. Nach vollständiger Abscheidung des Kupfers wurde der Ueberschuss der zugesetzten Schwefelsäure sofort titirt. Diese Modification der Methode lässt sich in allen Fällen anwenden, wo ein neutrales salpetersaures Salz vorliegt oder andere Salze zugegen sind, die durch den galvanischen Strom keine bleibende Zersetzung erleiden.

Wenn das Metall, dessen Nitrat zersetzt wird, in Lösung bleibt, so hat man zu berücksichtigen, dass durch dasselbe ein Theil der titirten Schwefelsäure gebunden wird. Bei der Bestimmung der Salpetersäure im Kaliumnitrat ist nur die Hälfte der neutralisirten Schwefelsäure mit dem Ammoniak verbunden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Will man sich das Ueberziehen der positiven Elektrode mit metallischem Kupfer ersparen, so kann man eine genau gewogene Menge Kupfersulfat anwenden und die aus demselben in Freiheit gesetzte Schwefelsäure bei der Titration in Rechnung ziehen. Auf jeden Fall muss aber eine genügende Menge freier Schwefelsäure zugesetzt werden und zwar soviel, dass sämtliche Metalle, also auch das von der einen Elektrode zur anderen wandernde Kupfer gleichzeitig in Lösung gehalten werden können. Ist zu wenig Schwefelsäure vorhanden, so wird die Flüssigkeit während der Elektrolyse alkalisch und es scheidet sich Kupferhydroxyd aus, welches durch Zusatz von mehr Schwefelsäure sofort wieder in Lösung gebracht werden muss, will man nicht durch Verflüchtigung von Ammoniak Verlust erleiden.

	Angewandt		Durch das NH_3 neutralisirt $\frac{n}{5} \text{H}_2\text{SO}_4$ ccm	Gefunden	
	KNO_3 g	CuSO_4 krystallisirt g		N g	N pCt.
5.	0.6279	—	61.2	0.085732	13.65
6.	0.3811	—	37.0	0.0518314	13.60
7.	0.1184	—	11.8	0.016530	13.98
8.	0.2228	—	22.5	0.031519	14.14
9.	0.5570	—	53.8	0.075366	13.53
10.	0.6255	1.5562	—	0.08763	14.01
11.	0.4050	0.5362	18.7	0.0563897	13.92

Bei Analyse (9) wurde die Flüssigkeit alkalisch, so dass noch mehr Schwefelsäure zugesetzt werden musste.

Durch Hrn. Dr. C. Padberg liess ich noch folgende Analysen ausführen:

0.4925 g Kaliumnitrat wurden mit einer genügenden Menge Kupfersulfat und verdünnter Schwefelsäure elektrolysiert. Nach Abscheidung des Kupfers wurde das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Auffangen in titrirter Schwefelsäure (1 ccm = 0.00664 g Stickstoff) bestimmt, wobei 10.2 ccm verbraucht wurden; diese entsprechen 0.0677 g = 13.74 pCt. Stickstoff.

In einem zweiten Versuche wurden 0.2483 g Kaliumnitrat in gleicher Weise behandelt; hierbei wurden durch das Ammoniak 5.2 ccm derselben Schwefelsäure neutralisirt; diese ergeben 0.0345 g = 13.89 pCt. Stickstoff. Ferner wurden 0.4725 g krystallisirtes Kupfernitrat nach Zusatz von titrirter Schwefelsäure der Elektrolyse unterworfen; durch das aus der Salpetersäure entstandene Ammoniak wurden 6.6 ccm der Schwefelsäure neutralisirt, woraus sich 0.0438 g oder 9.27 pCt. Stickstoff ergeben (ber. 9.51 pCt.).

Aachen, am 14. August 1890.

455. G. Vortmann: Eine neue Methode zur maass-analytischen Bestimmung des Mangans.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die jodometrische Bestimmung des Mangans wurde bisher in der Weise ausgeführt, dass man es zunächst durch irgend ein Oxydationsmittel in Superoxyd überführte und dieses dann durch Behandlung mit Salzsäure und Jodkalium titrirte. Diese Methoden sind meist umständlich, erfordern eine sorgfältige Filtration und mitunter eine Destillation nach Bunsen's Verfahren. Ich versuchte nun das Mangan in der Weise zu bestimmen, dass ich es mit titrirter Jodlösung bei Gegenwart eines Alkalis oxydirte und die Jodmenge ermittelte, welche zur Ueberführung des Manganoxyduls in Mangan dioxyd nothwendig war. Bei allen Versuchen, wo ich ein reines Mangansalz allein anwandte, erhielt ich zu niedrige Zahlen; auf 1 At. Mangan wurden nicht 2 At. Jod, sondern stets 1.84 bis 1.86 At. Jod