

## Untersuchungen über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Von **Oscar** Freih. v. **Dumreicher**.

(Mit 4 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Zur Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin sind bisher allgemein zwei Methoden in Anwendung gekommen, die eine von dem Entdecker des Hydroxylamins W. Lossen,<sup>1</sup> die andere von E. Ludwig und Th. Hein.<sup>2</sup> Lossen stellt, wie bekannt, Hydroxylamin durch Reduction des Salpetersäureäthyläthers mit Zinn und Salzsäure dar (statt des Salpetersäureäthyläthers kann auch freie Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz, z. B. Natriumnitrat verwendet werden), Ludwig und Hein lassen Zinn und Salzsäure auf Stiekoxyd einwirken. Nach beiden Methoden erhält man neben Hydroxylamin ziemlich viel Ammoniak, indem eine weitere Reduction des zuerst entstandenen Hydroxylamins erfolgt.

Bei der reducirenden Wirkung, welche eine Mischung von Zinn und Salzsäure ausübt, kommt zweierlei in Betracht, einmal der bei der Bildung des Zinnchlorürs auftretende Wasserstoff im Entstehungszustande, dann aber auch das fertige Zinnchlorür. Es war zu erwarten, dass man Reductionen mit Zinnchlorür besser werde beherrschen können, als mit Zinn und Salzsäure,<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, Suppl. VI, pag. 220.

<sup>2</sup> Berichte der k. Akademie der Wissenschaften. LX., pag. 808.

<sup>3</sup> Limpricht (Bericht der deutschen chem. Gesellschaft, 11, 35) empfiehlt wegen des glatten Verlaufes der Reaction die organischen Nitroverbindungen mit Zinnchlorür zu reduciren; nach seinen Angaben ist man im Staude, auf diese Weise die Nitrogruppen in einer organischen Verbindung quantitativ zu bestimmen.

so dass es beispielsweise möglich sein werde, bei Anwendung geeigneter Quantitäten von Zinnchlorür die Reduction der Salpetersäure nur bis zum Hydroxylamin zu führen und die Bildung grösserer Ammoniakmengen zu vermeiden.

Auf Anregung meines Lehrers Prof. E. Ludwig habe ich zunächst die Einwirkung von Zinnchlorür (bei Gegenwart freier Salzsäure) auf Salpetersäureäthyläther untersucht und nachdem sich dabei gezeigt hatte, dass die Reduction bei Anwendung dieses Reductionsmittels sehr glatt verläuft, so dass unter Einhaltung gewisser Concentrationsverhältnisse keine merkbare Menge von Ammoniak entsteht, wurde die Untersuchung auch auf andere Stickstoffsauerstoffverbindungen ausgedehnt. Den Inhalt der folgenden Mittheilung bilden demnach die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, ferner die Resultate der Dichtenbestimmung des Stickoxyduls, sowie der eudiometrischen Analyse dieses Gases, endlich die Beschreibung einer Modification zur Bestimmung der Salpetersäure nach Pugh.

## I.

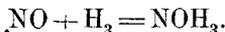
### Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxydul.

Die Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, haben gelehrt, dass Stickoxydul weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. durch Zinnchlorür chemisch verändert wird, selbst wenn man die Zeit der Einwirkung auf mehrere Wochen ausdehnt. Dieses Resultat war übrigens nach dem bekannten indifferenten Verhalten des Stickoxyduls bei mässigen Temperaturen gegen andere kräftige Reductionsmittel zu erwarten. Bei allen meinen Versuchen wurde das Zinnchlorür in Lösung angewendet; als Lösungsmittel diente wässrige Salzsäure von ungefähr 40 Percent Salzsäuregehalt; die relativen Mengen von Zinnchlorür und Salzsäure waren so gewählt, dass die verwendete Salzsäure immer mehr Chlor repräsentirte, als zur Bildung von Zinntetrachlorid erforderlich war.

## II.

**Die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd.**

E. Ludwig und Th. Hein<sup>1</sup> haben nachgewiesen, dass Zinn und Salzsäure auf Stickoxyd in der Weise einwirken, dass durch Addition des nascirenden Wasserstoffes zum Stickoxyd Hydroxylamin gebildet wird:



Analog verläuft der Process, wenn man statt einer Mischung von Zinn und Salzsäure eine Lösung des Zinnchlorürs in wässriger Salzsäure anwendet.

Um zunächst zu erfahren, ob Zinnchlorür auf Stickoxyd überhaupt einwirkt, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Ich liess aus Eisenvitriol und Salpetersäure entwickeltes Stickoxyd von Eisenvitriollösung absorbiren, füllte mit der gesättigten dunklen Flüssigkeit einen kleinen Kolben nahezu bis zum Rande, fügte dann in den Hals einen Pfropf mit Gasleitungsrohr und erwärmte den Kolben allmählig, worauf die mittlere Portion des entweichenden reinen Stickoxydgases in einem graduirten Absorptionsrohre über Quecksilber aufgefangen wurde, in welches ich dann concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung einspritzte. Schon nach wenigen Minuten war eine Verminderung des Gasvolumens eingetreten, durch kräftiges Schütteln der mit einem Kautschukstöpsel verschlossenen Röhre konnte die Einwirkung so beschleunigt werden, dass nach ganz kurzer Zeit eine beträchtliche Menge des Stickoxydgases verbraucht war. Das Stickoxydgas war nicht durch einfache Absorption von Seite der wässrigen Flüssigkeit verbraucht worden, sondern es war durch die Einwirkung des Zinnchlorürs in Hydroxylamin übergeführt worden gemäss der Reaktionsgleichung:



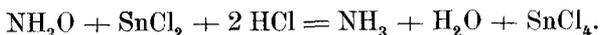
Wurde die salzsaure Zinnchlorürlösung nach der Einwirkung auf das Stickoxyd mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, so zeigte die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man durch Kochen den Schwefel-

<sup>1</sup> L. c.

wasserstoff aus ihr vertrieben hatte, alle für eine Hydroxylaminlösung charakteristischen Reactionen.

Diesen Versuch habe ich im kleinen und grossen Massstabe oft wiederholt, dabei beobachtete ich folgende Erscheinung, für die ich keine Erklärung zu geben weiss.

Wenn eine bestimmte Menge des Stickoxydgases von der Zinnchlorürlösung verbraucht worden war, blieb der Process auf einmal stehen und das Gasvolumen verringerte sich nicht mehr, wiewohl noch sehr viel unverändertes Zinnchlorür vorhanden und nur ein kleiner Theil desselben in Tetrachlorid umgewandelt war. Wurde die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd bei 100° versucht, indem man die beide Körper enthaltende Absorptionsröhre in ein mit siedendem Wasser gefülltes Gefäss tauchte, so trat nach kurzer Zeit vollständige Umwandlung des Stickoxydes ein; das Gas war vollständig verschwunden, diesmal enthielt die Flüssigkeit aber kein Hydroxylamin mehr, sondern dieses war von dem überschüssigen Zinnchlorür bei der hohen Temperatur vollständig zu Ammoniak reducirt worden. Versuche, die mit reinem salzsauren Hydroxylamin angestellt wurden, haben ergeben, dass diese Verbindung in kurzer Zeit vollkommen in Salmiak verwandelt wird, wenn man sie mit einem grossen Überschusse von Zinnchlorür in salzsaurer Lösung auf 100° erwärmt. Die Reduction des Hydroxylamins zu Ammoniak durch Zinnchlorür unter den angegebenen Bedingungen erfolgt nach der Gleichung:

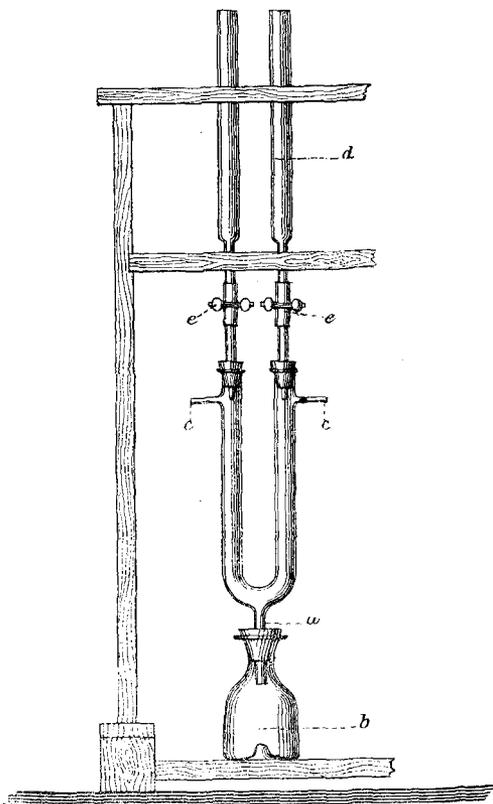


Lossen <sup>1</sup> hat schon angegeben, dass Hydroxylamin durch Zinn und Salzsäure, allerdings nur langsam, in der Wärme zu Ammoniak reducirt wird.

Nachdem festgestellt war, dass Zinnchlorür aus Stickoxyd Hydroxylamin erzeugt, wollte ich versuchen, ob sich diese Reaction nicht zur Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin verwenden lasse. Um günstige Bedingungen herbeizuführen, war es nöthig, die Zinnchlorürlösung in möglichst fein vertheiltem Zustande dem Stickoxyde darzubieten und den Gasstrom auf einem langen Wege mit der Zinnchlorürlösung in Berührung zu

bringen. Dies erreichte ich durch Anwendung eines Apparates, den Prof. Ludwig schon seit mehreren Jahren zur Darstellung von Hydroxylamin aus Stickoxyd, Zinn und Salzsäure benützt; die Einrichtung dieses Apparates ist aus der nebenstehenden Fig. 1 ersichtlich, welche ein Glied des ganzen Systems darstellt.

Fig. 1.



Eine U-förmige Röhre steckt mittelst einer am Buge angeschmolzenen Röhre *a* in dem den Hals der Flasche *b* verschliessenden Stöpsel. Nahe den Mündungen beider Schenkel trägt das U-Rohr je ein seitliches Ansatzröhrchen *c*. Die Mündungen der Schenkel enthalten durchbohrte Kautschukstöpsel, welche die Röhren *d* aufnehmen, die nach Art einer Quetschhahnbürette eingerichtet sind; diese Röhren werden von einem Holzgestell getragen; die Regulirung der aus ihnen in die U-förmigen Röhren fließenden

Flüssigkeit geschieht durch Schraubenquetschhähne *e*. Der ganze Apparat besteht aus zehn bis zwölf solchen gleichen Theilen, die bei *c* durch Kautschukröhren miteinander verbunden sind.

Die U-Röhren wurden mit Glasperlen, die Tropfröhren mit concentrirter salzsaurer Zinnchlorürlösung gefüllt, die Quetschhähne wurden so regulirt, dass ungefähr jede Secunde ein Tropfen herabfiel. Um die Flüssigkeit möglichst mit Hydroxylamin anzureichern, wurde die in den Flaschen *b* angelangte Lösung wieder in die Tropfröhren gegossen und dies fünf- bis zehnmal wiederholt.

Die Ausbeute an Hydroxylamin, welche bei den mit dem beschriebenen Apparate angestellten Versuchen erzielt wurde, ist gering, sie ist wesentlich kleiner als sie erzielt wird, wenn man in demselben Apparate Stickoxyd mit Zinn und Salzsäure behandelt, wobei man den Strom des Stickoxydgases so reguliren kann, dass derselbe vollkommen aufgebraucht wird und nicht eine Spur davon am Ende des Röhrensystems entweicht.

Meine Hoffnung, in der Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd eine ergiebige Methode der Hydroxylaminbereitung gefunden zu haben, wurde demnach nicht erfüllt.

Ein Versuch mit alkoholischer Zinnchlorürlösung, die mit Salzsäure versetzt war, hat zu keinem positiven Resultate geführt, auch scheint es nach diesbezüglichen Versuchen, dass verdünnte Lösungen von Zinnchlorür auf Stickoxyd gar nicht oder nur äusserst langsam einwirken.

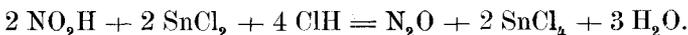
Eine werthvolle Thatsache haben die Versuche über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd indessen doch ergeben, nämlich, dass Hydroxylamin, respective Stickoxyd in der Wärme durch einen grossen Überschuss von concentrirter Zinnchlorürlösung vollständig und leicht in Ammoniak umgewandelt wird.

### III.

#### Die Einwirkung des Zinnchlorürs auf salpetrige Säure.

Mässig verdünnte Lösungen von salpetrigsauren Salzen, mit concentrirter salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammengebracht, werden unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt; wendet man beide Lösungen in concentrirtem Zustande an, so ist die Reaction

ungemein heftig und man erhält ein Gemenge mehrerer gasförmiger Reactionsproducte. Bei stark verdünnten Lösungen verläuft die Reaction ohne bemerkenswerthe Temperaturerhöhung ziemlich glatt und es wird im Sinne folgender Gleichung Stickoxydul gebildet:



Dieses Auftreten des Stickoxyduls kann man sehr leicht demonstrieren; mischt man nämlich in einem Reagenzrohre eine verdünnte Lösung von salpetrigsäurem Natrium mit stark verdünnter salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammen, so erfolgt unmittelbar darauf lebhaft Gasentwicklung; das entweichende Gas ist farblos und lässt sich durch die charakteristischen Reactionen als Stickoxydul erkennen. Wenn die Lösungen des Nitrits und des Zinnchlorürs nicht sehr verdünnt angewendet werden, so sieht man zu Anfang der Gasentwicklung rothbraune Dämpfe entweichen, deren Ursprung offenbar in der Zersetzung des Nitrits durch die Salzsäure zu suchen ist.

Selbstverständlich kann man diese Reaction zur Darstellung von reinem Stickoxydul verwenden, vorausgesetzt, dass ausser salpetriger Säure und Stickoxydul durch Nebenprocesse nicht etwa auch noch Stickstoff gebildet wird. Genaue Untersuchungen über die Natur des mit Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschenen Gases haben mich überzeugt, dass freier Stickstoff bei dieser Reaction nicht auftritt. Zu meinen ersten hieher gehörigen Versuchen verwendete ich käufliches Natriumnitrit, das ungefähr 50 Procent der reinen Verbindung enthielt, während der Rest der Hauptsache nach salpetersaures Salz war. Da ich beobachtet hatte, dass Zinnchlorür bei der Einwirkung auf salpetersaure Salze ebenso Hydroxylamin erzeugt, wie dies für die Einwirkung von Zinn und Salzsäure schon längst bekannt ist, da ferner V. Meyer<sup>1</sup> beobachtet hat, dass Hydroxylamin und salpetrige Säure sich miteinander zu Stickoxydul und Wasser umsetzen ( $\text{NH}_3\text{O} + \text{NO}_2\text{H} = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ), so konnte bei den beschriebenen Versuchen über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf salpeterhaltiges Kaliumnitrit das entwickelte Stickoxydul aus der

<sup>1</sup> Annal. Chem. Pharm. Bd. 175, pag. 141.

Wechselwirkung von salpetriger Säure und Hydroxylamin hervorgegangen sein. Um also sicherzustellen, dass die salpetrige Säure durch Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt werde, musste ich Versuche mit reinen Nitriten anstellen. Ich wählte zu diesen Versuchen Silbernitrit und Natriumnitrit, welches letztere aus der Silberverbindung durch Zersetzen mit Kochsalz dargestellt wurde. Die mit diesen reinen salpetrigsauren Verbindungen wiederholt ausgeführten Experimente haben übereinstimmend gelehrt, dass die salpetrige Säure, respective die salpetrigsauren Salze, durch Zinnchlorür in der Weise zerlegt werden, dass dabei als einzige Stickstoffverbindung Stickoxydul auftritt, und dass somit die im Eingange dieses Capitels aufgestellte Zersetzungsgleichung ihre volle Giltigkeit hat.

Um festzustellen, dass das bei diesem Process entwickelte, durch Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschene Gas reines Stickoxydulgas und namentlich nicht mit freiem Stickstoff gemengt sei, konnte man entweder den Absorptionscoefficienten oder die Dichte dieses Gases bestimmen, oder endlich dessen eudiometrische Analyse vornehmen. Ich entschloss mich für die letztere, da sie mir als der einfachste und kürzeste Weg erschien, die über die Reinheit des Gases gestellte Frage zu beantworten.

Meines Wissens existirt über die Möglichkeit, Stickoxydul durch Verbrennung mit Wasserstoff im Eudiometer zu bestimmen, nur eine Angabe von Bunsen in dessen „Gasometrischen Methoden“. In der zweiten Auflage, pag. 60, ist folgender Verbrennungsversuch des Stickoxyduls mit Wasserstoff angeführt:

Angewandtes Stickoxydul . . .	28·79 = a
Nach Zusatz von H . . . . .	75·98 = b
Nach der Explosion . . . . .	48·50 = c
Nach Zusatz von O . . . . .	64·06 = d
Nach der Explosion . . . . .	34·46 = e

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

	$V = 1$ gesetzt:	
$a = V = 28·97$	oder	1·000
$(b - c) = V_c = 27·48$	„	0·948
$e - \frac{2}{3}(d - e) = V_n = 28·77$	„	0·992.



II.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht . . . .	216·20	0·3113	21·3	58·664 = a
Nach Zugabe von H. . . . .	399·17	0·4958	21·2	176·73 = b
Nach der Verbrennung . . . .	320·57	0·4167	21·2	118·43 = c.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$$\begin{array}{l}
 V = 1 \text{ gesetzt:} \\
 a = V = 58·664 \quad \text{oder} \quad 1·0000 \\
 (b-c) = V_c = 58·30 \quad \text{„} \quad 0·9938.
 \end{array}$$

III.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht . . . .	171·06	0·2608	21·65	38·279 = a
Nach Zugabe von H. . . . .	371·769	0·4586	22·3	150·750 = b
Nach der Verbrennung . . . .	316·07	0·4069	22·4	112·940 = c.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$$\begin{array}{l}
 V = 1 \text{ gesetzt:} \\
 a = V = 38·279 \quad \text{oder} \quad 1·0000 \\
 (b-c) = V_c = 37·81 \quad \text{„} \quad 0·9879.
 \end{array}$$

Da diese Versuchsergebnisse sich in genügender Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werthen befinden, so glaubte ich mich zu der Annahme berechtigt, dass man das Stickoxydul auf eudiometrischem Wege bestimmen könne, und ich ging demnach daran, solche Bestimmungen mit dem durch Zinnchlorür aus salpetrigsaurem Salze dargestellten Gase vorzunehmen.

Das aus reinem salpetrigsaurem Natrium dargestellte Gas ergab folgende Resultate:

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reduc. Vo .
Stickoxydulgas feucht . . . .	268·6	0·346	22·35	80·92 = a
Nach Zugabe von H. . . . .	467·17	0·556	22·0	231·99 = b
Nach der Verbrennung . . . .	369·27	0·4578	21·6	150·10 = c.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$$\begin{array}{rcl}
 & & V=1 \text{ gesetzt:} \\
 a = V & = & 80 \cdot 92 \quad \text{oder} \quad 1 \cdot 0000 \\
 (b-e) = V_c & = & 81 \cdot 89 \quad \text{„} \quad 1 \cdot 0118.
 \end{array}$$

Die Analyse einer zweiten Gasprobe, welche aus käuflichem Kaliumnitrit erhalten war, ergab folgende Resultate:

	Vol.	Druck	Temp.	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht . . . .	196·26	0·2752	21·6	46·563 = <i>a</i>
Nach Zugabe von H. . . . .	368·75	0·4496	21·5	146·50 = <i>b</i>
Nach der Verbrennung . . . .	298·67	0·3664	21·75	99·299 = <i>c</i> .

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$$\begin{array}{rcl}
 & & V=1 \text{ gesetzt:} \\
 a = V & = & 46 \cdot 563 \quad \text{oder} \quad 1 \cdot 000 \\
 (b-e) = V_c & = & 47 \cdot 201 \quad \text{„} \quad 1 \cdot 0136.
 \end{array}$$

Ich habe auch eine Anzahl Bestimmungen des specifischen Gewichtes vom Stickoxydul ausgeführt, auf welche ich nun näher eingehen will. Veranlasst wurde ich dazu, weil eine einzige Angabe in der Literatur existirt, welche sich auf eine Dichtenbestimmung dieses Gases bezieht. Im ersten Bande der „Annales de Chimie et de Physique“ vom Jahre 1816 theilt auf pag. 218 Gay-Lussac mit, dass Colin im „Laboratoire de l'École polytechnique“ eine Bestimmung der Dichte des Stickoxyduls vorgenommen und die Zahl 1·5204 gefunden habe, während die Theorie 1·5209 verlange. Ausser dieser kurzen Angabe finden sich keinerlei Bemerkungen über die Art der Ausführung der betreffenden Experimente, ebenso keine Angaben über die Temperatur, bei der dieselben vorgenommen wurden. Ich stellte mir die Aufgabe, die Dichte des Stickoxyduls bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, und bediente mich zur Lösung dieser Aufgabe im Wesentlichen des von Bunsen<sup>1</sup> angegebenen Verfahrens, an welchem ich einige kleine Modificationen anbrachte,

<sup>1</sup> Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 141, p. 273.

welche sich einerseits auf den Thermostaten, anderseits auf den Verschluss der Gefässe beziehen, in denen die Gase gewogen werden.

Das zu den Versuchen nöthige Stickoxydulgas wurde aus reinem salpetersaurem Ammoniak bereitet, durch Wasser, Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschen, durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Auf die Dichtung des Apparates, der begreiflicher Weise aus vielen einzelnen untereinander verbundenen Theilen bestand, war die grösste Sorgfalt verwendet worden.

Bei den ersten Versuchen erhitzte ich das salpetersaure Ammoniak in einer Retorte, welche nur durch ein Drahtnetz von der Flamme des Gasbrenners getrennt war. Alle bei diesen Versuchen erhaltenen Zahlen für die Dichte des Gases bei gewöhnlicher Temperatur waren gegen alle Erwartung kleiner, als sie die Theorie verlangt, und da bei dem lang andauernden Gasstromen eine Verunreinigung mit Luft nicht zu denken war, so konnte ich mich nur zu der Ansicht hinneigen, dass ein Theil des salpetersauren Ammoniaks durch Überhitzen an den Retortenwänden eine abnorme Zerlegung erfahren habe und dass dem untersuchten Gase freier Stickstoff beigemischt gewesen sei. Besser, aber noch immer nicht mit der Theorie genügend im Einklang, wurden die Resultate, als ich bei weiteren Versuchen die das salpetersaure Ammoniak enthaltende Retorte im Sandbad erhitzte.

Um den durch diese ungleichmässige Erhitzung in die Versuche eingeführten Fehler zu eliminiren, vertauschte ich das Sandbad mit einem Bad von Wood'schem Metall. Nunmehr hatte ich die Erhitzung des Ammoniumnitrats vollständig in der Hand. Die Zerlegung desselben erfolgte bei vorsichtiger Leitung des Erhitzens so, dass nicht die Spur von Nebelbildung in der Retorte wahrzunehmen war, und dass die geschmolzene Salzmasse während der ganzen Gasentwicklung wasserhell blieb; dies ist unbedingt erforderlich, wenn man reines Stickoxydulgas erzielen will.

Mit dem Verschluss der Gefässe, welche das zu wägende Gas aufnehmen sollen, hatte ich viele Anstände. Es gelang mir nicht, hier Kautschukschläuche zu erhalten, welche die Herstellung

von dicht schliessenden Bunsen'schen Verschlussstücken ermöglicht hätten. Alle Kautschukröhren, die ich mir verschaffen konnte, hatten innen eine feine Rinne, welche Undichtheit veranlasste.

Um dieser Misère zu entgehen, wurde beschlossen, den Verschluss der Gefässe durch dicht aufgeschliffene Glaskappen zu bewerkstelligen. Diese sind von Geissler's Nachfolger in Bonn hergestellt und haben sich so vortrefflich bewährt, dass ich dieselben für solche Apparate sehr empfehlen kann.

Um einen sicheren Verschluss der Gefässe durch diese Glaskappen herbeizuführen, wurden diese vor jedem Versuche mit Vaseline dünn bestrichen.

Es ist selbstverständlich, dass die Gewichtsunterschiede der Glaskappen durch gläserne Zusatzgewichte ausgeglichen waren, und dass die ganz geringen Differenzen, welche sich durch das jedesmalige Einschmieren mit Vaseline ergaben, vor jedem Versuche durch Wägen mit der Schwingungsmethode sorgfältig ermittelt wurden und dann in Rechnung kamen.

Von der Güte dieses Verschlusses habe ich mich durch viele Wägungen überzeugt, indem ich die Gefässe einerseits mit abgekühltem, andererseits mit erwärmtem Gas füllte, dann verschloss und von Zeit zu Zeit wog. Selbst nach mehreren Wochen war das Gewicht vollkommen unverändert geblieben.

Die nebenstehende Figur erläutert diese Einrichtung.

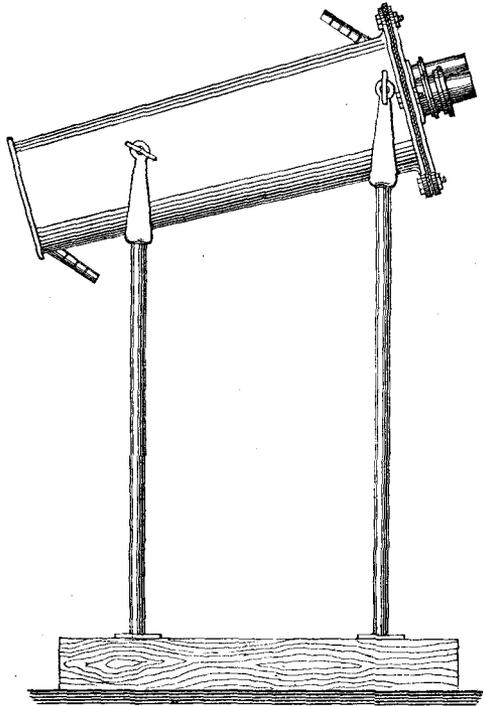
Die Gefässe für Gas und Luft befanden sich während des Durchleitens in einem Apparate, der in seiner äusseren Form dem Thermostaten von Bunsen ähnlich ist. Constante Temperatur wird in diesem Apparate dadurch erzielt, dass der Raum zwischen dem innern und äussern Blechgefässe durch eine Flüssigkeit oder durch einen Dampf von bestimmter Temperatur während der ganzen Versuchsdauer durchströmt wird, zu welchem Zwecke an den beiden Enden des äusseren Gefässes kleine Röhren angelöthet sind.

Fig. 2.



Dieser von Prof. Ludwig im Jahre 1869 construirte Apparat hat sich im hiesigen Laboratorium seither vortrefflich bewährt. Aus den nebenstehenden Zeichnungen Fig. 3 und 4 wird die Einrichtung des Apparates ohne weitere Erklärung ersichtlich.

Fig. 3.

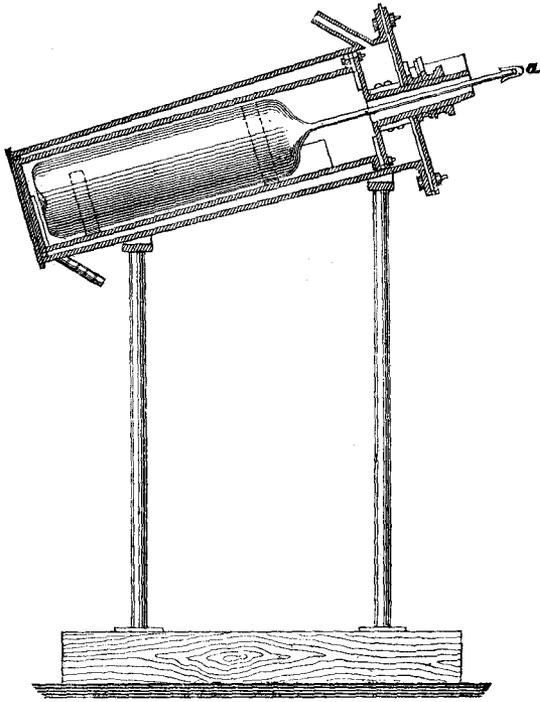


Es sei noch kurz erwähnt, dass die zu den Versuchen erforderliche atmosphärische Luft im Freien durch Ausfliessenlassen eines mit Wasser gefüllten grossen Gasometers angesammelt wurde und dass dieselbe eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, dann ein Gefäss, das mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthielt, endlich eine mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte U-Röhre passirte, bevor sie in das Gefäss gelangte, in dem sie dann gewogen wurde.

Das Einleiten von Stiekoxydul und Luft in die Glasgefässe geschah in der von Bunsen angegebenen Weise durch capillare

Glasröhrchen, die bis auf den Boden der Gefäße reichten; es wurde in allen Versuchen während drei Stunden Gas durch die Gefäße geleitet, um die in denselben befindliche Luft sicher vollständig zu verdrängen, zuletzt wurde der Gasstrom verlangsamt, damit das Gas die Temperatur der Umgebung annehmen könne.

Fig. 4.



Die Wägungen wurden genau nach Bunsen's Vorschrift auf einer sehr guten Wage ausgeführt, welche der hiesige Mechaniker Herr A. Ruprecht angefertigt hat. Die für Luft und Stickoxydul bestimmten Gefäße habe ich in den verschiedenen Versuchen vertauscht, so dass in einem und demselben Gefäße das eine Mal Luft, das andere Mal Stickoxydul gewogen wurde.

Auf die Herstellung der Gefäße, welche nach dem Ausgleiche der Inhaltsdifferenzen durch Glasfäden  $269 \cdot 956$  Kub.-Ctm. fassten, hatte ich alle nur mögliche Sorgfalt verwendet, dessgleichen war

das Auspumpen zweier Gefässe mit Hilfe einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe so weit getrieben worden, dass der zurückgebliebene Luftrest ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Resultate vernachlässigt werden konnte.

Die Dichtenbestimmungen wurden bei 10° C., bei 30° C., bei 50° C. und bei 100° C. ausgeführt und ergaben die folgenden Resultate:

Versuche bei nahezu 10° C.

Die Temperatur von nahe 10° C. konnte ich in meinem Apparate beliebig lang constant unterhalten, indem ich durch denselben einen ziemlich raschen Strom von dem Wasser der Wasserleitung des Laboratoriums fliessen liess. Ich erhielt in fünf bei dieser Temperatur angestellten Versuchen folgende Werthe:

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometer- stand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I. . . .	0·499834	0·327547	0·740	1·52599
II. . . .	0·504542	0·330671	0·747	1·52666
III. . . .	0·507278	0·332394	0·751	1·52613
IV. . . .	0·505623	0·331165	0·748	1·52680
V. . . .	0·501962	0·328863	0·743	1·52633.

Nach dem Mittel dieser Versuchsergebnisse ist die Dichte des Stickoxyduls bei 10° C. 1·52638.

Versuche bei 30° C.

In diesen Versuchen stellte ich mir die Temperatur von 30° C. dadurch her, dass ich aus einem grösseren Reservoir, welches Wasser enthielt, das auf diese Temperatur erwärmt wurde, während der ganzen Versuchsdauer Wasser durch den Apparat strömen liess. Gefunden wurde Folgendes:

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometer- stand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I. . . .	0·47010	0·30824	0·746	1·52511
II. . . .	0·468771	0·307323	0·744	1·52538.

Nach dem Mittel der beiden Versuchsergebnisse ist die Dichte des Stickoxyduls bei 30° C. 1·52524.

## Versuche bei ungefähr 50° C.

Die Temperatur von 50° C. stellte ich mir in dem Apparate bei diesen Versuchen in analoger Weise her, wie bei den Versuchen bei 30° C.<sup>1</sup>

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I. . . .	0·440209	0·288793	0·739	1·52430
II. . . .	0·445027	0·291875	0·748	1·52475.

Diesen beiden Versuchen zufolge ist die Dichte des Stickoxyduls bei 50° C. 1·52452.

## Versuche bei 100° C.

In diesen Versuchen durchströmte den Apparat ein ziemlich lebhafter Dampfstrom. Den dafür nöthigen Wasserdampf erzeugte ich mir in einem kleinen, kupfernen, transportablen Dampfkessel der mittelst eines grossen Gasbrenners geheizt wird. Um die Abkühlung des Apparates möglichst zu vermeiden, hatte ich denselben bei diesen, sowie auch schon bei früheren Versuchen mit einer mehrfachen Lage von Flanell umgeben, welche durch Umwickeln mit schmalen Flanellbinden hergestellt und mit Schnur festgebunden war. Ich konnte bei dieser Anordnung je nach der Geschwindigkeit des Dampfstromes, die ich anwandte, während der ganzen Versuchsdauer eine Temperatur von sehr nahe 100° oder 101° C. erzielen.<sup>2</sup>

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I. . . .	0·382777	0·251368	0·746	1·52277
II. . . .	0·385393	0·253042	0·753	1·52307
III. . . .	0·383465	0·251630	0·749	1·52392
IV. . . .	0·382944	0·251314	0·748	1·52375.

<sup>1</sup> Bei diesen Versuchen gelang es mir nicht vollständig, im Apparate die Temperatur genau auf 50° C. zu bringen, sie betrug im Versuche I constant 48° C., im Versuche II 49·5° C. Diese Abweichungen sind übrigens ohne Belang.

<sup>2</sup> Die Temperatur war im Apparate bei Versuch I 100·1° C., bei Versuch II 100° C., bei Versuch III 100·2° C., bei Versuch IV 100·2° C.

Das Mittel dieser vier Versuchsergebnisse ergibt als Dichte des Stickoxyduls bei 100° C. 1·52336.

Aus allen soeben angeführten Dichtenbestimmungen des Stickoxydulgas haben sich demnach folgende Mittelwerthe ergeben:

Dichte bei 10° C. . . . .	1·52638
„ „ 30 „ . . . . .	1·52524
„ „ 50 „ . . . . .	1·52452
„ „ 100 „ . . . . .	1·52336.

Die theoretische Dichte des Stickoxyduls (bezogen auf Luft = 1) ist 1·52327. Diese Zahl ergibt sich, indem man das Moleculargewicht des Stickoxyduls, 44·088 ( $N_2 = 28·088$ ;  $O = 16$ ) durch 28·943 dividirt.

Meine Untersuchungen haben demnach ergeben, dass das Stickoxydul erst bei Temperaturen, die sehr weit von seinem Condensationspunkte liegen, beim Experimente die theoretische Dichte gibt, während die Dichte bei niederen Temperaturen etwas grösser ist. Die Abweichung der bei 100° gefundenen Zahl von der theoretischen ist so unbedeutend, dass sie als in die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallend angesehen werden darf.

Ich muss noch ganz besonders betonen, dass es nur durch Anwendung der grössten Sorgfalt gelingt, aus dem salpetersauren Ammoniak wirklich reines Stickoxydulgas zu erhalten. Zahlreiche Dichtebestimmungen von Stickoxydulgas, welches nicht mit der erforderlichen Sorgfalt bereitet war, haben mir viel zu kleine Werthe ergeben und ich habe erst im Verlaufe der Arbeit nach vielen mühevollen Versuchen den Process der Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks so beherrschen gelernt, dass die Zersetzung glatt in dem gewünschten Sinne ohne Bildung von Nebenproducten vor sich geht.

Bei einer Reihe von Bestimmungen, für welche das Stickoxydulgas aus reinem salpetersaurem Ammoniak dargestellt war, wobei jedoch durch Überhitzung im kleinen Massstabe ein Neben-

<sup>1</sup> Siehe: Gmelin-Kraut Handbuch, VI. Auflage, I. Band, p. 37.

process vor sich ging, der freien Stickstoff lieferte, erhielt ich die folgenden Zahlen:

Bei 10° C.....	1·5205
„ 20° „ . . . .	1·5219
„ 18° „ . . . .	1·5229
„ 21° „ . . . .	1·5210
„ 17·5° C... ..	1·5203.

Diese Zahlen beweisen, dass dem untersuchten Gas Stickstoff beigemischt war. Denn alle anderen Zersetzungsproducte, die aus dem salpetersauren Ammoniak bei unregelmässiger Zerlegung entstehen können, waren durch dieselbe Reinigungsmethode, die schon früher beschrieben ist, entfernt worden. Man kann sich durch Rechnung leicht davon überzeugen, dass schon eine geringe Beimischung des Stickstoffes zum Stickoxydul die Werthe für die Dichte des letzteren ganz merklich herabdrückt.

Nach meinen Erfahrungen erhält man das Stickoxydul ganz rein, wenn man ganz reines, aus chemisch reiner Salpetersäure und reinem Ammoniak oder kohlen-saurem Ammoniak dargestelltes Ammoniumnitrat in einer Retorte mittelst eines Metallbades erhitzt und die Temperatur genau so regulirt, dass eben nur eine mässige Gasentwicklung aus der geschmolzenen Salzmasse stattfindet; die letztere erscheint dann absolut farblos und wasserklar und über derselben sieht man nicht die Spur eines Nebels, sondern nur farbloses, vollkommen durchsichtiges Gas. Wird die Temperatur des Metallbades zu hoch gehalten, so tritt stürmische Gasentwicklung ein, man beobachtet dann in der Regel eine deutliche Gelbfärbung der geschmolzenen Salzmasse, über welcher dann im Retortenbauche, ja selbst im Retortenhalse mehr oder weniger dichte Nebel sich befinden. Stickoxydulgas, welches unter diesen störenden Einflüssen bereitet wird, enthält Stickstoff und gibt, wie die mitgetheilten Zahlen zeigen, bei Dichtebestimmungen zu geringe Werthe.

Für die Darstellung ganz reinen, trockenen Stickoxyduls empfiehlt es sich noch, das Gas, wie es aus der Retorte kommt, durch Waschen mit Wasser, Kalilauge, Eisenvitriollösung und Trocknen mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid zu reinigen, wie dies schon früher auseinandergesetzt wurde.

Ich möchte auf Grund meiner Erfahrungen noch auf das eindringlichste auf die erörterten Schwierigkeiten aufmerksam machen, die sich der Darstellung von reinem Stickoxydul entgegenstellen und der Meinung Ausdruck geben, dass bei manchen früheren Untersuchungen über Stickoxydul ein Gas verwendet wurde, das freien Stickstoff enthielt.

#### IV.

##### Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure.

Die hierher gehörigen Versuche umfassen die freie Salpetersäure, das salpetersaure Kalium und den Salpetersäureäthyläther. Durch Lossen und Andere ist schon lange bekannt geworden, dass aus diesen Verbindungen bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure Hydroxylamin und in zweiter Linie Ammoniak gebildet wird. Da das Zinnchlorür auf Stickoxyd analog einer Mischung von Zinn und Salzsäure wirkt, so war von vorneherein zu erwarten, dass es auch auf Salpetersäure, deren Salze und Ester in gleichem Sinne wirken werde, und man konnte annehmen, dass diese Wirkung unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt verlaufen würde.

Die Versuche, welche mannigfaltig variirt wurden bezüglich des relativen Verhältnisses beider Reagentien, bezüglich der Concentration und der Temperatur, haben stets zwei Reactionproducte, nämlich Hydroxylamin und Ammoniak, geliefert. Es wollte mir nicht gelingen, die Reaction beim Hydroxylamin zum Stillstande zu bringen, und da, wie schon angegeben wurde, Hydroxylamin-Chlorhydrat durch einen grossen Überschuss concentrirter Zinnchlorürlösung in der Wärme leicht und vollständig in Salmiak verwandelt wird, so ist anzunehmen, dass zuerst aus der Salpetersäure Hydroxylamin und aus diesem erst Ammoniak entsteht, wie dies aus den beiden folgenden Reactionsgleichungen ersichtlich wird:



Concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.400 und concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung in dem Verhältniss mit-

einander gemischt, wie es Gleichung I erfordert, wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam aufeinander ein. Erst nach zwei bis drei Tagen sind in der Flüssigkeit erhebliche Mengen von Hydroxylamin nachzuweisen; dessen Menge nimmt dann noch einige Zeit zu, verringert sich aber darauf allmählig, bis schliesslich nichts mehr davon vorhanden ist, worauf man aber einen grossen Ammoniakgehalt constatiren kann. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn die Salpetersäure im Überschusse zur Anwendung kommt. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass das aus der Salpetersäure entstandene Hydroxylamin sofort, wenn auch nur langsam, von dem Zinnchlorür weiter verändert wird. Wenn man diese eben beschriebenen Versuche in der Wärme ausführt, so beginnt bei ungefähr 80° C. lebhafte Reaction, die Flüssigkeit wird hellgelb, dann dunkelgelb und sie enthält anfangs leicht nachweisbare Mengen von Hydroxylamin, am Ende der Reaction jedoch nur mehr Ammoniak.

Verdünnte Lösungen von Zinnchlorür und verdünnte Salpetersäure wirken weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Wärme energisch auf einander ein; erst nach sehr langer Zeit, (nach Wochen, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird) enthält die Flüssigkeit etwas Hydroxylamin. In einem Versuche wurden auf 45 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.400 321 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür, 300 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1.196 und 500 CC. 90procentigen Alkohols gemengt, und diese Mischung auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler erwärmt. Nach mehrstündigem Erwärmen hatte spärliche Reaction stattgefunden, und die Flüssigkeit enthielt demgemäss kleine Mengen von Hydroxylamin.

Es wurde nunmehr der Rückflusskühler entfernt, und die Erwärmung fortgesetzt. In dem Masse als der Alkohol verdampfte und die Flüssigkeit concentrirter wurde, konnte man beobachten, dass auch die Reaction heftiger wurde und der Gehalt der Flüssigkeit an Hydroxylamin sich steigerte. Plötzlich wurde die Reaction so heftig, dass der Kolben vom Wasserbade entfernt werden musste, das Sieden der Flüssigkeit dauerte noch einige Zeit fort und als es aufgehört hatte, enthielt die Flüssigkeit nur mehr Spuren von Hydroxylamin, dagegen reichlich Ammoniak.

Versuche mit salpetersaurem Kalium, welche, denen mit Salpetersäure entsprechend, ausgeführt wurden, haben im Wesentlichen auch dieselben Resultate ergeben.

Ich kann demnach den gewonnenen Erfahrungen zufolge nur aussagen, dass die Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure und deren Salze keine Methode abgibt zur vortheilhaften Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin. Unter diesen Umständen hatte ich keine grosse Hoffnung, bei der Anwendung von Salpetersäureäthyläther eine viel bessere Methode zur Darstellung des Hydroxylamins zu finden, allein die Versuche, welche ich mit dieser Verbindung anstellte, haben mich eines Andern belehrt. Unter geeigneten Bedingungen zerlegen sich Salpetersäureäthyläther, Zinnchlorür und Salzsäure glatt im Sinne folgender Gleichung:



Salpetersäureäthyläther und concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung wurden in einem Kolben in dem durch die eben besprochene Gleichung geforderten Verhältniss zusammengebracht. Die beiden Flüssigkeiten schichteten sich selbstverständlich übereinander und erst nach einigen Tagen konnte man eine Änderung in dem Volumen beider Flüssigkeiten und auch die Gegenwart von Hydroxylamin in der wässrigen Flüssigkeit wahrnehmen. Die Reaction setzte sich dann rasch fort, und eines Tages enthielt der Kolben nur mehr eine einheitliche Flüssigkeit, aus welcher ungefähr 70 Procent der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin gewonnen wurden.

Ammoniak war bei diesem Versuche nur in geringer Menge gebildet worden. Das Ergebniss des Versuches muss im Hinblick auf die Hydroxylaminbildung als ein sehr günstiges bezeichnet werden, besonders wenn man bedenkt, dass die Flüchtigkeit des Esters und das massenhaft abzusecheidende Schwefelzinn beträchtliche Verluste mit sich bringen.

Um eine innigere Berührung des Salpetersäureäthyläthers mit dem Zinnchlorür zu ermöglichen, wurden weitere Versuche in der Art angestellt, dass man der Mischung des Esters mit Zinnchlorür und Salzsäure soviel Alkohol zusetzte, bis eine homogene Lösung entstand. In der Kälte vollzog sich die Reaction innerhalb

der Flüssigkeit offenbar wegen der starken Verdünnung nur langsam. In der Wärme verlief sie viel schneller. Man konnte den Gang der Operation dadurch beurtheilen, dass man beobachtete, wie ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit sich gegen Schwefelwasserstoff verhielt. Das Ende der Reaction war eingetreten, wenn Schwefelwasserstoff nur gelbes Schwefelzinn fällte. Das Ergebniss dieser Versuche war ein überraschend günstiges, indem in denselben erstens nicht mehr als Spuren von Ammoniak gebildet waren, und zweitens bis 90 Procent der Hydroxylaminmenge gewonnen wurden, welche der Rechnung zufolge aus der Menge des verwendeten Salpetersäureäthyläthers entstehen mussten. Die weingeistige Flüssigkeit ergab nach Abdestilliren des Weingeistes, Verdünnen des Destillationsrückstandes mit Wasser, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Filtriren, ein farbloses Filtrat, welches nach dem Eindampfen eine in heissem Alkohol vollkommen lösliche Salzmasse hinterliess, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol vollkommen farbloses und chemisch reines salzsaures Hydroxylamin liefert, wie die folgende Analyse zeigt:

I. 0·4818 Grm. Substanz gaben 0·9467 Grm. Chlorsilber und 0·0365 Grm. metallisches Silber.

II. 0·4344 Grm. Substanz gaben 78·5 Ccm. Stickstoff bei 23·1° C. und 749 Mm. Barometerstand. <sup>1</sup>

Berechnet für NH <sub>3</sub> O, HCl	Gefunden:
N . . . . . 20·14	20·05 Procent
Cl . . . . . 51·08	51·10 „

<sup>1</sup> Die Bestimmung des Stickstoffes wurde nach einem Verfahren vorgenommen, welches Prof. Ludwig für die Bestimmung des Gesamtstickstoffes im Harn ausgebildet hat und das im hiesigen Laboratorium seit mehr als drei Jahren zu Hunderten von solchen Stickstoffbestimmungen mit Vortheil benützt wurde. Dieses Verfahren ist in einem am 16. April dieses Jahres in der Sitzung der k. k. Gesellschaft der Ärzte in Wien, von Prof. Ludwig gehaltenen Vortrage mitgetheilt worden. Ein Auszug dieses Vortrages ist in den „Wiener Medizinischen Blättern“, Jahrgang 1880, pag. 450 veröffentlicht. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass in einem an beiden Enden offenen Rohre verbrannt wird. Die in einem Schiffehen abgewogene Substanz kommt zwischen eine lange Schichte von grobkörnigem

Die gute Ausbeute von Hydroxylamin und die leichte Reindarstellung desselben durch Reduction des Salpetersäureesters mit Zinnchlorür in weingeistiger Lösung lassen diese Methode als eine sehr zweckmässige für die Darstellung des Hydroxylamins erscheinen. Lästig ist nur dabei die Entfernung der grossen Zinnmassen durch Schwefelwasserstoff und das nothwendige gute Auswaschen des Zinnsulfids. Ob man bei der von Bertoni<sup>1</sup> empfohlenen Ausfällung des Zinns durch Bleicarbonat wesentlich einfacher arbeitet und günstigere Resultate erzielt, kann ich nicht entscheiden, denn ich hatte meine Versuche über Hydroxylaminbildung schon abgeschlossen, als mir die betreffende Mittheilung zu Gesicht kam.

## V.

**Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.**

Als ich meine Studien über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Salpetersäure und Nitrate beendet hatte, und somit wusste, dass die Salpetersäure in Hydroxylamin und schliesslich, besonders bei Anwendung von Wärme und einem Überschuss des Reduktionsmittels, leicht in Ammoniak übergeführt wird, wobei ich niemals das Auftreten einer gasförmigen Stickstoffverbindung, noch freien Stickstoffs beobachtet hatte,<sup>2</sup> schien es mir der Mühe

---

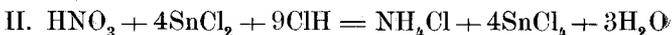
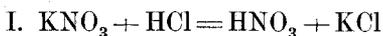
Kupferoxyd und einer oxydirten Kupferdrahtspirale zu liegen. Das der letzteren entsprechende Ende ist durch einen Kork mit Bohrung verschlossen, welcher ein Rohr trägt, das mit kohlensaurem Mangan gefüllt ist. Nahe dem zweiten Ende enthält das Verbrennungsrohr eine frisch reducirte Kupferdrahtspirale, darauf eine oxydirte Kupferdrahtspirale und die Mündung des Rohres steht hier durch einen durchbohrten Kautschukpfropf mit dem zur Aufsammlung des Stickstoffs dienenden Apparate in Verbindung, der im 13. Bd. der Ber. d. deutschen chem. Gesellsch., pag. 883 beschrieben ist. Die Ausführung der Stickstoffbestimmung bei dieser Anordnung ergibt sich von selbst.

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII. pag. 206.

<sup>2</sup> Gay-Lussac gibt an, dass man eine gleichmässige Entwicklung von Stickoxydul erhält, wenn man in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure Salpeterkrystalle einträgt. Gmelin-Kraut's Handbuch der anorg. Chemie, VI. Aufl., I. Bd., 2. Abth., pag. 448, Ann. Chim. Phys. (3) 23, 229. Dieses abweichende Resultat ist durch die verschiedenen Versuchsbedingungen genugsam erklärt.

werth, zu untersuchen, ob diese Reaction sich zu einer Methode für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure verwenden lasse. Bei näherer Einsicht in die Literatur fand ich, dass schon im Jahre 1859 von E. Pugh<sup>1</sup> diese Reaction zur Bestimmung der Salpetersäure benützt wurde. Er nahm die Reduction der Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 170° C. vor und bestimmte entweder die Menge des verbrauchten Zinnchlorürs oder des entstandenen Ammoniaks. Diese Methode ist, wie es scheint, nicht allgemein bekannt geworden, vielleicht hat dazu ihre umständliche Ausführung Manches beigetragen. In der That, sollte die Methode brauchbar und allgemein anwendbar werden, so musste man die Reduction im zugeschmolzenen Glasrohre vermeiden, und Bedingungen ausmitteln, unter denen die Reduction der Salpetersäure bei Temperaturen erfolgt, welche den Siedepunkt des Wassers nicht überschreiten. Aus den nun folgenden Mittheilungen wird es ersichtlich werden, dass ich im Verlaufe meiner Versuche dahin gelangte, die Bestimmung der Salpetersäure auf dem Wege der Reduction durch Zinnchlorür zu einer leicht ausführbaren Operation zu gestalten. Das Princip der Methode besteht in der Reduction durch überschüssiges Zinnchlorür in salzsaurer Lösung bei der Temperatur des Wasserbades (wobei die Flüssigkeit möglichst concentrirt werden muss) und in der Bestimmung des bei der Reduction gebildeten Ammoniaks, welches durch Destillation mit Alkali ausgetrieben und dann in bekannter Weise durch Titriren mit einer Säure von bestimmter Concentration oder in Form von Ammoniumplatinchlorid, resp. metallischem Platin bestimmt wird; nach dem Vorschlage von Mohr kann man auch das Ammoniak in Salzsäure auffangen, die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade vertreiben und in dem zurückbleibenden vollkommen trockenen Salmiak das Chlor nach irgend einer der gebräuchlichen Methoden bestimmen.

Die relativen Verhältnisse, nach denen Salpetersäure, resp. deren Salze, Zinnchlorür und Salzsäure aufeinander wirken, ergeben sich aus den beiden Gleichungen:



<sup>1</sup> Jahresber. f. Chem. 1859, pag. 672.

die man in die eine Gleichung zusammenziehen kann:



Auf ein Molekül Salpetersäure, resp. salpetersauren Kaliums werden demnach zur vollständigen Reduction vier Atome Zinn in der Form des Chlorürs und 10 Moleküle Chlorwasserstoff erforderlich; man wird wegen der leichten Oxydirbarkeit des Zinnchlorürs selbstverständlich von vorneherein daran denken müssen, einen Überschuss desselben anzuwenden; die Erfahrung hat gelehrt, dass ein bedeutender Überschuss von Zinnchlorür erforderlich ist, wenn die Reduction der Salpetersäure leicht und vollständig von statten gehen soll.

Um die Bedingungen genau kennen zu lernen, unter denen die Reduction der Salpetersäure so erfolgt, dass man daraus eine brauchbare Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung ausbilden kann, habe ich mir vor Allem durch oftmaliges Umkrystallisiren vollkommen reines Kaliumnitrat bereitet, ferner aus granulirtem Zinn, das mit destillirtem Wasser gut gewaschen war, in reiner, rauchender Salzsäure unter Zusatz einer Spur von Platinchlorid eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt an Zinn und freier Salzsäure dargestellt; diese Lösung wurde in einem sorgfältig verschlossenen Gefässe, geschützt vor der ammoniakhaltigen Luft des Laboratoriums aufbewahrt. <sup>1</sup>

Die Versuche stellte ich dann in folgender Weise an. Eine gewogene Menge von trockenem Kaliumnitrat wurde in Wasser gelöst, dieser Lösung hierauf eine gemessene Menge der salzsauren Zinnchlorürlösung zugesetzt, die ganze Flüssigkeit während einer Stunde in gelindem Sieden erhalten, dann eingedampft und mit dem Rückstande die Ammoniakbestimmung ausgeführt.

Bei den ersten Versuchen, die ich anstellte, erhielt ich stets zu wenig Ammoniak, in vielen derselben statt 100 nur 92—94 Proc.; indem ich aber nacheinander die Mengen des Zinnchlorürs auf eine gegebene Menge Salpeter vergrösserte, die Dauer der Ein-

<sup>1</sup> Die Zinnchlorürlösung war aus 50 Grm. Zinn und 180 Cc. rauchender Salzsäure dargestellt, sie enthielt demnach in jedem Ccm. ungefähr 0.26 Grm. Zinn und etwas mehr als soviel Salzsäure, als zur Überführung in Tetrachlorid nöthig war.

wirkung verlängerte und die Flüssigkeit möglichst stark concentrirte, gelangte ich schliesslich doch zum Ziele, wie die folgenden Beleganalysen zeigen.

### I. Versuchsreihe.

Das aus der Salpetersäure gewonnene Ammoniak wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, der Salmiak in Ammoniumplatinchlorid, und dieses durch Glühen in Platin übergeführt.

#### 1. Analyse:

0·5213 Grm. Kaliumnitrat wurden durch 35 Ccm. der salzsauren Zinnchlorürlösung reducirt; es wurden erhalten 0·509 Grm. Platin, welche entsprechen 0·5208 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:  
100·00

Gefunden:  
99·90 Procent.

#### 2. Analyse:

0·5281 Grm. Kaliumnitrat auf dieselbe Weise wie in 1. behandelt, gaben 0·5153 Grm. Platin, entsprechend 0·5273 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:  
100·00

Gefunden:  
99·96 Procent.

#### 3. Analyse:

0·4944 Grm. Kaliumnitrat, wie in 1. behandelt; gaben 0·4800 Grm. Platin, entsprechend 0·4912 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:  
100·00

Gefunden:  
99·35 Procent.

#### 4. Analyse:

1·0307 Grm. Kaliumnitrat, durch 70 CC. salzsaurer Zinnchlorürlösung reducirt, gaben 0·9970 Grm. Platin, entsprechend 1·0202 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:  
100·00

Gefunden:  
98·98 Procent.

## II. Versuchsreihe.

Das bei der Reduction entstandene Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade vertrieben, der zurückbleibende Salmiak in Wasser gelöst, das Chlor mit salpetersaurem Silber ausgefällt und als Chlorsilber gewogen.

### 1. Analyse:

0·511 Grm. Kalisalpeter gaben 0·6994 Grm. Chlorsilber und 0·0211 Grm. metallisches Silber, entsprechend 0·5135 Grm. Salpeter.

Angewendet: <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 100·00	Gefunden: <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 100·49 Procent.
---	--

### 2. Analyse:

0·6047 Grm. Kalisalpeter gaben 0·8431 Grm. Chlorsilber und 0·0097 Grm. metallisches Silber, entsprechend 0·6031 Grm. Salpeter.

Angewendet: <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 100·00	Gefunden: <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 99·74 Procent.
---	---

## III. Versuchsreihe.

Die Ammoniakdämpfe wurden in einer gemessenen Menge von Schwefelsäure, deren Gehalt bekannt war, aufgefangen und durch Zurücktitriren mit Kalilauge die verbrauchte Schwefelsäure bestimmt. Die zu den Versuchen verwendete Schwefelsäure war vorher genau auf ihren Gehalt geprüft worden; zwei gewichtsanalytische Bestimmungen haben ergeben, dass 1 Ccm. dieser Schwefelsäure 0·2162 Ccm. Normalsäure entspricht. Die zum Zurücktitriren des Säureüberschusses verwendete Kalilauge war so concentrirt, dass 10 Ccm. meiner Säure (im Mittel von drei Versuchen) 8·69 Ccm. der Lauge neutralisirten, 1 Ccm. dieser Lauge entsprach demnach 0·2488 Ccm. Normallauge.

## 1. Analyse:

1·0095 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 46·69 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 1·0197 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 100·00

Gefunden:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 101·01 Procent.

## 2. Analyse:

1·016 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 46·92 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 1·0247 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 100·00

Gefunden:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 100·85 Procent.

## 3. Analyse:

0·5257 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 24·35 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 0·5318 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 100·00

Gefunden:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 101·16 Procent.

## 4. Analyse:

0·5336 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 24·69 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 0·5392 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 100·00

Gefunden:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 101·05 Procent.

## 5. Analyse:

1·0038 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 46·1 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 1·0068 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 100·00

Gefunden:  
 $\underbrace{\hspace{2cm}}$   
 100·29 Procent.

## 6. Analyse:

0·7533 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 34·67 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 0·7572 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:

100·00

Gefunden:

100·51 Procent.

Die Resultate, welche die Methode liefert, lassen demnach, wie man sieht, in Bezug auf Genauigkeit nicht viel zu wünschen übrig.

Ich will nun noch Einiges über das Detail der Ausführung angeben, welches streng einzuhalten ist, damit man genaue Resultate erziele. Auf je ein Gramm der zu erwartenden Salpetersäure wird eine Auflösung von 16 Grm. granulirten Zinns in 60 Grm. 40procentiger Salzsäure vorbereitet. Die salpetersaure Verbindung wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit der Zinnchlorürlösung in einem Kölbchen eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten und sodann der Kolbeninhalt in eine Porzellanschale gespült, in welcher er auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft wird, worauf man die Schale zweckmässig noch ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade verweilen lässt. Inzwischen ist in dem Ammoniakbestimmungsapparat die erforderliche Menge Lauge ausgekocht worden. Man spült nun den Schaleninhalt zur Lauge in die Retorte und destillirt das Ammoniak ab, wobei man sich zweckmässig der von Rüdorff angegebenen Verbesserung bedient, nämlich des Durchleitens eines Wasserdampfstromes durch die ammoniakhaltige Flüssigkeit. Alles auf die quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Ammoniaks Bezügliche ist bekannt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen, die ich im Vorausgegangenen beschrieben habe, lassen sich kurz in folgender Weise zusammenfassen:

1. Stickoxydul wird durch Zinnchlorür nicht reducirt.
2. Stickoxyd, sowie Salpetersäure werden durch Zinnchlorür zu Hydroxylamin und weiter zu Ammoniak reducirt. Eine weingeistige Lösung von Salpetersäureäthyläther wird unter Abspaltung von Alkohol glatt zu Hydroxylamin reducirt.

Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure erfolgt unter Einhaltung gewisser Bedingungen so glatt,

dass man dieselbe zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure verwenden kann.

3. Salpetrige Säure wird durch Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt.
4. Das Stickoxydul zeigt erst bei 100° C. die Dichte, welche die Theorie fordert, bei niedrigeren Temperaturen kommt ihm eine etwas grössere Dichte zu.
5. Stickoxydul verbrennt mit Wasserstoff im Eudiometer glatt nach der Gleichung



und es kann daher das Stickoxydul auf eudiometrischem Wege bestimmt werden.

---