

Nach der Tabelle von Ure (Otto-Graham, 3. Aufl. 2. Bd. S. 149) hat eine Salpetersäure von 1,208 specif. Gewicht einen Gehalt von 28,7 Proc., welche Zahl insbesondere mit dem ersten Resultat sehr genau übereinstimmt, indem in der Ure'schen Tabelle sowohl das specif. Gewicht als der Procentgehalt um eine Kleinigkeit höher stehen.

5 CC. einer gelben rauchenden Salpetersäure wogen 7,204 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von 1,4408. Direct mit der Wage bestimmt, wurde es zu 1,4336 gefunden. Obige 5 CC. Salpetersäure sättigten 83,5 CC. Normalnatron; diese entsprechen $83,5 \text{ mal } 0,054 = 4,509$ Grm. = 62,59 Proc. Salpetersäure.

Das specif. Gewicht einer Salpetersäure, welche 62,59 Proc. enthält, ist nach der obigen Tabelle 1,433.

Das specif. Gewicht der Normalsalpetersäure stellte sich zu 1,0336 heraus. Der Gehalt dieser Säure muss offenbar in Procenten der zehnte Theil eines Atoms, also 5,4 Proc. sein.

Die Tabelle von Ure führt die Summe von 1,037 specif. Gewicht zu einem Procentgehalt von 5,6 an. Davon steht 5,4 um 0,2 ab. Interpolirt man in der Art, dass man die Differenz des Procentgehaltes und des specif. Gewichtes für proportional nimmt, so findet sich in dieser Gegend der Tabelle eine Differenz für 0,8 Proc. gleich einer Differenz von 5 in der dritten Decimale des specif. Gewichtes. Demnach ist 0,2 Proc. = 0,0012, und ziehen wir diese von 1,037 ab, so bleiben, nach der Tabelle, 1,0358 als specif. Gewicht einer Säure von 5,4 Proc. Gehalt, wofür wir 1,0336 gefunden haben. Die Differenz ist nur 0,0022, und wo das Rechte liegt, ist damit noch nicht gesagt. In jedem Falle zeigt sich auch hier die Anwendbarkeit der alkalimetrischen Methode für Salpetersäure vollkommen.

Achtzehntes Capitel.

Schwefelsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Nat. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
36) Wasserleere Schwefelsäure .	SO_3	40	4 Grm.	0,040 Grm.
37) Schwefelsäurehydrat	$\text{SO}_3 + \text{HO}$	49	4,9	0,049
38) Saures schwefelsaures Kali .	$\text{KO} + 2\text{SO}_3 + \text{HO}$	136,11	13,611	0,13611
39) Saures schwefelsaures Natron	$\text{NaO} + 2\text{SO}_3 + \text{HO}$	120	12,0	0,120

Die vielfache Anwendung der Schwefelsäure zu alkalimetrischen Messungen lässt schon die umgekehrte Messung der Schwefelsäure durch Alkalien mit Recht vermuthen. In der That bietet sie auch nicht die geringste Schwierigkeit dar, da die Schwefelsäure eben so intensiv die Lackmustinctur roth färbt, als die Natronlange blau.

Officinelle verdünnte Schwefelsäure.

10 CC. wogen 11,239 Grm. Specif. Gewicht 1,1239. Sie erforderten zur Sättigung 39,9 CC. Normalnatron. Diese sind gleich $39,9 \text{ mal } 0,049 = 1,9551$ Grm. Schwefelsäurehydrat. Da diese in 11,239 Grm. enthalten sind, so machen sie 17,4 Proc. aus. Der Mischung nach sollen sie $\frac{1}{6}$ oder 16,66 Proc. enthalten.

Um den Gehalt an Schwefelsäurehydrat sogleich in Procenten zu erhalten, müsste man den zehnten Theil eines Atoms Hydrat oder 4,9 Grm. abwägen. Da die Schwefelsäure ein specif. Gewicht von 1,1239 hatte, so nehmen diese 4,9 Grm. ein Volum von $\frac{4,9}{1,1239} = 4,36$ CC. ein. Dieses Volum aus einer Pipette ausfliessen gelassen, erforderte 17,3 CC. in zwei ganz gleichen Versuchen. Es giebt also diese Methode einen Procentgehalt von 17,3, d. h. $\frac{1}{10}$ Proc. weniger, als das obige Resultat.

Die Tabelle von Bineau (Otto-Graham, 3. Aufl. 2. Bd. S. 279) giebt für eine Schwefelsäure von 17,3 Proc. das specif. Gewicht 1,1234, was mit obigem Gewichte fast absolut stimmt.

Eine reine destillirte Schwefelsäure, welche aber schon längere Zeit gestanden hatte. Es wurden beliebige Mengen in ein tarirtes Gläschen einfließen gelassen und dann gewogen.

3,027 Grm. Schwefelsäure erforderten 59,4 CC. Normalnatron = 2,9106 Schwefelsäurehydrat; auf die angewandte Menge berechnet = 96,15 Proc.

5,912 Grm. Schwefelsäure zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. abpipettirt, erforderten

1) 38,65 CC.,

2) 38,65 CC.,

die ganze Menge also $3 \cdot 38,65 = 115,95$ CC. Diese sind gleich 5,68155 Grm. Schwefelsäurehydrat, und auf die angewandte Menge berechnet, 96,102 Proc.

Das specif. Gewicht, mit meiner hydrostatischen Wage bestimmt, stellte sich zu 1,838 heraus, bei 15° R.

Die Bineau'sche Tabelle giebt für 96 Proc. Schwefelsäurehydrat ein specif. Gewicht von 1,8384 (12° R.) an. Die Uebereinstimmung ist sehr gross.

Von dieser Schwefelsäure wurde eine kleine Menge in einem offenen Kölbchen ins Kochen gebracht und eine Viertelstunde lang darin gehalten. Es gingen dicke Dämpfe von Schwefelsäure weg. Der Kolben wurde, mit einem Uhrglase bedeckt, erkalten gelassen.

Von dieser abgekochten Schwefelsäure wurden abgewogene Mengen mit Normalnatron abtitirt.

2,464 Grm. dieser Schwefelsäure erforderten 49 CC. Normalnatron. Diese sind 49 mal 0,049 = 2,401 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,44 Proc.

2,72 Grm. derselben Säure erforderten 54,1 CC. Normalnatron. Diese sind = 2,6509 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,45 Proc.

Es hatte sich demnach die Schwefelsäure durch längeres Kochen unter Verlust von viel Säure nur um 1,3 Proc. verstärkt, woraus ersichtlich ist, dass bei einer hochgradigen Schwefelsäure durch ferneres Einkochen nur wenig gewonnen wird, namentlich nicht entsprechend dem Verlust an Brennmaterial und Arbeit, und dass man, wie auch Marignac gefunden, niemals durch Einkochen das eigentliche reine Hydrat erhält, vielmehr eine geringerhaltige Schwefelsäure übrig bleibt. Ferner leuchtet ein, wie unsicher, ja unrichtig die früheren maassanalytischen Methoden zur Bestimmung der Alkalien sein mussten, welche die durch Abdestilliren von etwas Säure dargestellte Schwefelsäure als das wirkliche Hydrat zur Grundlage nahmen. Nur dadurch, dass die beim Sättigen entstehenden doppelt kohlensauren Alkalien lange vor dem Ende der Zersetzung eine Färbung der Lackmustinctur bewirkten, blieb dies Sachverhältniss unerörtert. Bei der so langsam verlaufenden Farbenänderung konnte man nicht daran denken, eine so feststehende Thatsache in Zweifel zu ziehen.

Nordhäuser Vitriolöl.

1) 1,737 Grm. desselben forderten 37,4 CC. Normalnatron,

2) 1,456 Grm. desselben forderten 31,3 CC. Normalnatron.

Die erste Quantität berechnet sich zu

105,504 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 86,12 Proc. wasserleerer Schwefelsäure,

und die zweite Menge zu

105,34 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 86 Proc. wasserleerer Schwefelsäure.

Die nach der Formel $\text{SO}_3 + \text{HO}$ zusammengesetzte Schwefelsäure, welche aber nicht vorkommt und nur durch Vermischen von englischer Schwefelsäure und Nordhäuser dargestellt werden kann, würde 81,63 Proc. wasserleerer Schwefelsäure enthalten, was zum Vergleiche mit obigen Zahlen dient.

Auch das saure schwefelsaure Kali und Natron kann hier betrachtet werden, indem seine freie Säure sehr leicht auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden kann.

3 Grm. gepulvertes, längere Zeit aufbewahrtes saures schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst und mit Normalnatron abgestumpft, erforderten 20,4 CC. Da das Atomgewicht des Salzes $KO + 2SO_3 + H_2O = 136,11$ ist, so müssen die CC. Normalnatron mit 0,13611 multiplicirt werden. In diesem Falle geben 20,4 CC. 2,77664 Grm. = 92,55 Proc. saures schwefelsaures Kali von obiger Formel.

3 Grm. desselben Salzes, aber vorher etwas getrocknet, forderten 20,6 CC. Normalnatron = 2,804 Grm. = 93,46 Proc. des reinen Salzes.

Als von diesem Salze ein Theil mit etwas Schwefelsäurehydrat zusammengeschmolzen und im Platintiegel bis zur dunklen Rothglühhitze erwärmt wurde, erhielt ich ein sehr schön weisses Salz, welches sich an der Luft gut trocken hielt, aber dennoch etwas freie Schwefelsäure enthielt. Es waren nämlich

- 1) 2 Grm. = 15,1 CC. Normalnatron = 2,0552 Grm. = 102,76 Proc. saures schwefelsaures Kali,
- 2) 3 Grm. = 22,5 CC. Normalnatron = 3,0624 Grm. = 102,08 Proc. saures schwefelsaures Kali,
- 3) 3 Grm. = 22,6 CC. Normalnatron = 3,076 Grm. = 102,53 Proc. saures schwefelsaures Kali.

Man ersieht daraus, dass sich das geschmolzene saure schwefelsaure Kali nicht als alkalimetrisches Mittel an die Stelle der Kleesäure setzen lässt, da es mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zusammenschmilzt und diesen hartnäckig längere Zeit zurückhält. Ich hatte früher auch einmal diesen sauren Körper an der Stelle der Schwefelsäure in Aussicht genommen, vor welcher er die leichte Abwägbarkeit und das Nichtanziehen von Wasser voraus hätte. Allein die vorstehenden Versuche haben mich davon abgebracht.

Auch das saure schwefelsaure Natron kann in derselben Art analysirt werden. Die verbrauchten CC. Normalnatron werden mit 0,12 multiplicirt.

Neunzehntes Capitel.

Bestimmung der Schwefelsäure im gebundenen Zustande.

Die hier zu beschreibende Methode der Schwefelsäurebestimmung auf alkalimetrischem Wege wurde von meinem Sohne Carl*) gefunden. Sie schliesst sich an die Kohlensäurebestimmung an.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 165.