

Fünfzehntes Capitel.

Salpetersäure.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm.- Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Nor- malkleesäure ist gleich
74) $\frac{1}{3}$ At. Salpeter- säure, wasserleer	$\frac{\text{NO}_3}{3}$	18	1,8 Grm.	0,018 Grm.
75) $\frac{1}{3}$ At. Kalisal- peter.	$\frac{\text{KaO} + \text{NO}_3}{3}$	33,7	3,37 „	0,0337 „

2) Eisentitre.

Met. Eisen $\times 0,3214$ = wasserleerer Salpetersäure,

Log. = 0,5070459 — 1

„ „ $\times 0,6018$ = Kalisalpeter, *Log.* = 0,7794522 — 1

Eisendoppelsalz $\times 0,0459$ = wasserleerer Salpetersäure.

„ $\times 0,08598$ = Kalisalpeter

Met. Eisen $\times \frac{1 \text{ Atom salpetersaures Salz}}{168}$ = Grammen desselben salpetersauren Salzes.

Eisendoppelsalz $\times \frac{1 \text{ Atom salpeters. Salz}}{1176}$ = Gr. dess. salpeters. Salzes.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Verbindungen besitzen wir bis jetzt nur eine einzige ziemlich zuverlässige Maassmethode, nämlich die von Pelouze *), welche eine Restmethode ist und sich auf die oxydirenden Eigenschaften der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze gründet. Hat man eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes in die Arbeit hineingezogen, so wird nach geschehener Einwirkung der Salpetersäure der Rest des Eisenoxyduls durch Chamäleon bestimmt. Um eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes zu haben, löst man entweder eine gewogene Menge weichen Eisendrahts auf, oder man nimmt bestimmte, in jedem Falle überschüssige Mengen von rein krystallisirtem Eisenvitriol oder am besten, von dem Eisendoppelsalz.

Da das Eisenoxydul, um in Oxyd überzugehen, nur $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff aufnimmt, die Salpetersäure aber, um auf Stickoxydgas zurückzu-

*) *Compt. rend.* 1847, Nro. 1. *Annalen der Chemie und Pharmacie* 64, 400.

gehen, 3 At. Sauerstoff abgiebt, so ist ersichtlich, dass 1 At. Salpetersäure oder salpetersaures Salz das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen zu oxydiren vermag. $\text{NO}_3 + 6 \text{FeO} = \text{NO}_2 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3$. Um noch einen Rest Oxydul zu haben, muss man also etwas mehr als 6 Atom Eisen auflösen. So wäre z. B. auf 1 At. Kalisalpeter, welches 101,11 wiegt, 6 mal 28 oder 168 Eisen eben genügend, man würde also in jedem Falle ungefähr 180 anwenden müssen, um sicher einen Rest zu haben; d. h. man würde für 1 Grm. reinen Kalisalpeter 1,8 Grm. metallisches Eisen vorher lösen. Bei allen anderen Verbindungen würde man dieses Verhältniss leicht finden, wenn man 6 At. Eisen oder 168 durch das Atom des neutralen salpetersauren Salzes dividirte.

Man führt die Arbeit in der Art aus, dass man das abgewogene metallische Eisen in einem Kochfläschchen, welches mittelst eines Korkes mit einer fein ausgezogenen Glasröhre geschlossen wird, mit starker Salzsäure übergiesst und durch Erhitzung vollständig auflöst; alsdann wirft man die abgewogene Salpetersäureverbindung hinein und bringt rasch wieder zum Kochen, welches man ohne Unterbrechung so lange erhält, bis die von dem an das freie Eisenoxydul gebundenen Stickoxydgas herrührende grüne Färbung gänzlich verschwunden ist. Es wird das Stickoxydgas durch das Kochen mit den Wasserdämpfen entfernt, und die Flüssigkeit nimmt eine ziemlich reine Farbe der Eisenchloridlösung an, diese Entfernung des Stickoxydgases geht um so leichter vor sich, je weniger Oxydul im Ueberschuss und je concentrirter die Flüssigkeit ist, aus welchem Grunde oben eine starke Salzsäure empfohlen wurde. Bei verdünnten Lösungen kann man durch stundenlanges Kochen diesen Zweck nicht erreichen, und die Arbeit ist gar nicht zu Ende zu führen. Es ist dies denn auch die eigentliche kranke Stelle der ganzen Methode. Titirte Lösungen von Eisenvitriol sind zu dünn, um die obige Bestimmung damit vorzunehmen.

Das Stickoxydgas übt eine reducirende Kraft auf das Chamäleon aus, und wenn man es nicht ganz entfernt hat, so erscheint ein grösserer Rest an Eisenoxydul als wirklich vorhanden ist. Um dies durch den Versuch festzustellen, wurden von einer vorhandenen Eisenvitriollösung je 2 Cubikcentimeter in drei vorhandene Flaschen hineingelassen. Die erste wurde ohne Weiteres mit Chamäleon gemessen und erforderte davon 5 CC. In die zweite Flasche wurde ein Strom Stickoxydgas hineingelassen, der aus Kupfer und Salpetersäure entwickelt wurde, und diese Flasche entfärbte 11,2 CC.; und in die dritte Flasche wurde noch länger Stickoxydgas hineinströmen gelassen, so dass die Flüssigkeit undurchsichtig dunkelgrün erschien; diese erforderte denn auch 17 CC. Chamäleon. Ebenso wurde das von einer wirklichen Analyse entwickelte Stickoxydgas in reines Wasser strömen gelassen, und dasselbe, mit Chamäleon gemessen, zersetzte in verschiedenen Operationen von 5 bis 10 CC. dasselbe. Man ersieht also die Nothwendigkeit, das Stickoxydgas vollständig zu entfernen und von den etwa vorgeschlagenen Flüssigkei-

ten nichts in die Analyse zurückgelangen zu lassen. Mit Berücksichtigung dieser Cautelen wurden die folgenden Versuchsanalysen gemacht.

0,5 Grm. reiner Kalisalpeter wurde in eine Kochflasche geworfen, in welcher eben 1 Grm. Eisendraht in starker Salzsäure gelöst worden war. Es wurde eine doppelt gebogene Glasröhre aufgesetzt, welche mit ihrem freien Ende in ein Glas mit Wasser reichte. Es wurde dann durch lebhaftes Feuer das Stickoxydgas weggekocht, und als die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hatte, eine andere Vorlegeflasche mit reinem Wasser vorgelegt. Dann wurde die Lampe ausgelöscht, wodurch bald das in der Vorlage enthaltene kalte Wasser stürmisch in die Kochflasche zurückgesaugt wurde. Es war dadurch ohne Luftzutritt eine bedeutende Abkühlung der kochenden Flüssigkeit bewirkt, die nun ferner, in einer grösseren Flasche mit kaltem Wasser verdünnt, mit Chamäleon gemessen wurde. In vier Versuchen mit denselben Quantitäten wurden rückwärts an Chamäleon verbraucht:

1) 15 CC.

2) 13,8 „

3) 14 „

4) 12 „

Mittel 13,7 CC.

Von dem angewendeten Chamäleon waren 78,8 CC. = 1 Grm. metallischem Eisen. Ziehen wir die 13,7 CC. Chamäleon ab, so bleiben 65,1 CC. Chamäleon als Maass der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure. Diese 65,1 CC. entsprechen nach dem eben mitgetheilten Titre 0,826 Grm. Eisen, und diese, mit 0,6018 multiplicirt, geben 0,497 Grm statt 0,500 Grm. Kalisalpeter.

Es ist bei dieser von so vielen Nebenumständen abhängigen Analyse Jedem anzurathen, vor Anwendung dieser Methode auf unbekannte Stoffe, dieselbe auf bekannte von vollkommener Reinheit anzuwenden, um den Erfolg beobachten zu können.

Ich hätte sehr gewünscht, für die Salpetersäure eine bessere Methode zu haben, bei der nicht so viele Umstände nachtheilig einwirken. Was nun die Methode selbst betrifft, so versuchte ich zuerst, das metallische Eisen mit dem salpetersauren Salz gleichzeitig in der Salzsäure aufzulösen, erhielt aber ein anderes Resultat. Es wurden bei gleichen Mengen, wie oben, 19 CC. Chamäleon zurückverbraucht; dies entspricht nur 0,456 Grm. statt 0,500 Grm. Kalisalpeter. Ich musste also hier bei dem früheren Verfahren der getrennten Lösung beharren.

Eine andere Modification bestand darin, dass ich in das in ziemlich starker Schwefelsäure gelöste salpetersaure Salz Eisenvitriol in Krystallen einwarf, wobei die grüne Färbung rasch verschwand, da kein Eisenoxydul im Ueberschuss war. Dies trat erst gegen Ende ein, wo dann durch Kochen das Stickoxyd entwickelt wurde. Die Resultate waren jedoch weder genauer, noch übereinstimmender, als oben. Meistens wurde zu viel salpetersaures Salz erhalten, indem in dem offenen Gefässe die

Salpetersäure zweimal wirken konnte, nachdem das Stickoxydgas Sauerstoff angezogen hatte. Es blieb deshalb zu wenig Oxydulsalz übrig. Ich versuchte nun noch einige andere Körper zur Zersetzung der Salpetersäure zu benutzen. Kleesäure wird in Lösungen von der in Freiheit gesetzten Salpetersäure nicht oxydirt. Nach längerem Kochen mit Salpeter und Schwefelsäure brauchte ich eben so viel Chamäleon, als die Kleesäure allein verzehrt hätte.

Arsenige Säure lässt sich wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure nicht ohne Verlust erhitzen. Ohne dieses findet die Zersetzung nicht vollständig statt. Einmal erhielt ich zu wenig, weil noch unzersetzte Salpetersäure vorhanden war, ein andermal fand sich eine Menge Arsenik im Destillat. Ich musste also auch davon abstrahiren.

Endlich versuchte ich auch noch Zinnchlorür. Dabei entwickelt sich kein Stickoxydgas, sondern Stickoxydulas. Man hat kein sicheres Zeichen der vollendeten Zersetzung, da die Flüssigkeit farblos ist. Die Resultate waren auch auf Stickoxydulas berechnet nicht befriedigend, zuweilen so, dass man sogar die Zersetzung auf Stickgas hätte muthmassen sollen.

Sechszehntes Capitel.

Phosphorsäure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
76) Phosphorsäure	P_2O_5	71,36	7,136 Grm.	0,07136 Grm.

Metallisches Eisen $\times 1,273$ = wasserleerer Phosphorsäure.

Eisendoppelsalz $\times 0,182$ = „ „

$\frac{\text{Eisen} \times 9}{7}$ = Eisenoxydul.

$\frac{\text{Eisen} \times 10}{7}$ = Eisenoxyd.

Die Bestimmung der Phosphorsäure bietet sowohl auf maass- als gewichtsanalytischem Wege bedeutende Schwierigkeiten. Diese liegen zum grossen Theile darin, dass die unlöslichen phosphorsauren Verbindungen sehr wandelbar in ihrer Zersetzung sind, wie denn überhaupt