

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1888. Heft 23.

Über die Reinigung der für Kjeldahl's Methode bestimmten Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen.

Von

G. Lunge.

Im Journal of the Society of Chemical Industry, 1888 S. 63 empfehlen Meldola und Moritz ein Verfahren zur Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen, behufs Anwendung bei dem Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungs-Verfahren, darin bestehend, dass man die betreffende Säure mit ein wenig Kaliumnitrit (0,05 g auf 10 cc Säure) $2\frac{1}{4}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzen solle. Es wird dabei die in den meisten Fällen gar nicht zutreffende Annahme gemacht, dass die in unreiner Schwefelsäure vorkommenden Spuren von Stickstoff von Ammoniumsulfat herrühren. Bekanntlich ist aber die gewöhnliche Verunreinigung der rohen Schwefelsäure etwas ganz anderes, nämlich Nitrosylschwefelsäure (Kanmerkrystalle), oft der Kürze wegen als „Nitrose“ oder „Salpeter“ bezeichnet, und Ammoniumsulfat kommt nur dadurch hinein, dass man beim Eindampfen zur Schonung der Platin-Pfannen jene Verbindung durch Zusatz von Ammoniak zerstört, nach der Reaction: $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO}) + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + \text{SO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Allerdings ist es wohl nie möglich, den Punkt ganz genau zu treffen, wo gerade genug Ammoniak zu diesem Zweck zugesetzt ist, und die so behandelte Schwefelsäure wird stets entweder Spuren von „Salpeter“ oder von Ammoniak zurückhalten; man kann also nicht von vornherein bestimmt sagen, dass es das letztere sein müsse, obwohl die Fabrikanten zur Schonung der Platinblasen lieber eher zu viel als zu wenig Ammoniak zusetzen. Trotzdem findet man gerade in der rectificirten „reinen“ Schwefelsäure oft genug noch genügend „Salpeter“ vor, um mit Diphenylamin eine sehr starke Reaction zu geben.

Meldola und Moritz's Voraussetzung, dass die Schwefelsäure ihren Stickstoff als Ammoniak enthalte, wird also in vielen Fällen von vornherein irreführen. Noch

weniger kann man aber das Mittel billigen, durch welches sie etwa vorhandenes Ammoniak zu entfernen suchen. Sie erhitzen, wie gesagt, die Säure mehrere Stunden lang mit einer willkürlich angenommenen Menge von Kaliumnitrit und machen die ganz unrichtige Behauptung, dass nach dieser Zeit nicht nur alles Ammoniak zerstört, sondern auch die im Überschuss zugesetzten Stickstoffoxyde ausgetrieben seien. Allerdings setzen sie dann eine Clausel hinzu, welche es erklärt, warum trotz dieser ganz falschen Ansicht und trotz der daher stammenden Verwerflichkeit ihres Verfahrens ihre Controlversuche ein verhältnismässig gutes Resultat gegeben haben. Sie sagen nämlich: „Es ist natürlich vortheilhaft nur einen kleinen Überschuss von Nitrit anzuwenden, um die überschüssige Salpetrigsäure in der geringst möglichen Zeit auszutreiben“. Sie haben also in ihren Controlversuchen, bei denen sie eine Schwefelsäure mit bekanntem Ammoniakgehalt anwendeten, nur beinahe genau die theoretisch nothwendige Menge von Kaliumnitrit zugesetzt und damit allerdings die Säure so gut wie vollkommen gereinigt. Aber wollte man ihr Verfahren, wie sie es vorschreiben, d. h. Zusatz von 0,05 g Kaliumnitrit auf 10 cc Schwefelsäure, auf eine nicht vorher speciell auf Ammoniakgehalt untersuchte Säure anwenden, so könnte man in einen recht groben Fehler fallen.

Es ist nämlich ein unbegreiflicher Irrthum zu behaupten, dass die Salpetrigsäure beim Kochen der concentrirten Schwefelsäure mit ein wenig Kaliumnitrit ausgetrieben werde. Meldola und Moritz haben übersehen, dass sich unter diesen Umständen Nitrosylschwefelsäure, $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO})$, bildet, und dass dies eine sehr beständige Verbindung ist. Dies ist schon längst bekannt gewesen; die näheren Verhältnisse darin sind namentlich festgestellt worden durch eine von mir im Jahre 1879 ausgeführte Untersuchung (Dingl. 233, S. 155 u. 237; Ber. deutsch. G. 1879 S. 1058). Es steht daher fest, dass auch bei langem Kochen einer Lösung jener Verbindung in concentrirter Schwefelsäure keine Zersetzung derselben stattfindet, dass vielmehr ein kleiner Theil derselben mit Schwefelsäure abdestillirt und der grösste

Theil in der rückständigen Säure bleibt. Es wäre eigentlich vollkommen unnötig gewesen, hierüber erst noch neue Versuche anzustellen; da es mir aber nicht passend schien, einer Angabe eines so bewährten Chemikers wie Meldola ohne die bestimmtesten Beweise zu widersprechen, so habe ich mehrere Versuche besonders für diesen Zweck anstellen lassen (durch A. Tupalski). Schon ein Vorversuch zeigte, dass eine Auflösung von 0,2255 g Natriumnitrit in 100 cc reiner, stickstoffreier Schwefelsäure nach zweistündigem Kochen noch eine sehr starke Reaction auf Salpetersäure gab. Zur quantitativen Verfolgung des Vorganges wurde 0,392 g Natriumnitrit in 250 cc reiner Schwefelsäure von 1,8401 sp. G. gelöst und 50 cc darin in bekannter Weise mit Permanganat titriert, wobei sich ein Gehalt von 0,0441 HNO₃, oder in 200 cc 0,1764 HNO₃ fand. Die übriggebliebenen 200 cc Säure wurden vier Stunden lang gekocht, wobei genau die Hälfte überdestillirt; der Rückstand von 100 cc, welcher das spec. Gew. 1,8402 zeigte, wurde wieder mit Permanganat titriert und zeigte nun, auf die ganzen 100 cc oder ursprünglichen 200 cc berechnet: 0,1750 g HNO₃. Der weitaus grösste Theil der Salpetersäure war also noch vorhanden, oder, in anderen Worten, von der Nitrosylschwefelsäure war höchst wenig zersetzt oder überdestillirt. Sie konnte übrigens in dem Destillat qualitativ nachgewiesen werden.

Bei einem weiteren Versuche zeigte sich in der frisch angestellten Mischung von Schwefelsäure und Natriumnitrit ein Gehalt von 0,0964 g HNO₃ auf 100 cc, also 0,1928 g auf 200 cc; nach vierstündigem Kochen waren von 200 cc 80 cc abdestillirt, und wurde nun sowohl der Rückstand als das Destillat titriert.

Der Rückstand enthielt	0,1842 g HNO ₃
Das Destillat	0,0096 -
	0,1938 g HNO ₃

Das heisst, die ursprünglich vorhandene Menge von Salpetersäure wurde vollständig wiedergefunden, theils im Rückstande, theils im Destillat, aber nach vierstündigem Kochen waren davon nicht ganz 5 Proc. überdestillirt, obwohl 40 Proc. der Säure abdestillirt worden waren, und 95 Proc. fanden sich noch unverändert in der gekochten Schwefelsäure vor.

Diese Ergebnisse stimmen vollständig zu allen früher bekannten Thatsachen und rechtfertigen den Schluss, dass das von Meldola und Moritz vorgeschlagene Verfahren absolut unbrauchbar ist und zu groben Fehlern führen kann. Es kann dabei nur durch einen merkwürdigen Zufall oder

nur dann ein Fehler vermieden werden, wenn man die in der zu corrigenen Säure enthaltene Ammoniakmenge schon kennt und eine ihr genau entsprechende Menge Nitrit zusetzt; dann kann man doch aber statt dessen einfach eine Correction anbringen, wie dies schon Kjeldahl selbst vorgeschlagen hat, und kann man die Reinigungsoperation ersparen. Eine solche, auf Grund eines blinden Controlversuches mit der anzuwendenden Schwefelsäure vorgenommene Correction hat den grossen Vortheil, dass es gleichgültig ist, ob die Verunreinigung der Säure in Form von Ammoniak oder in der von Nitrose vorhanden war, und dass man diese also gar nicht näher zu untersuchen braucht.

Zürich, im November 1888.

Eine Tabelle zur Berechnung der Salpetersäure aus dem gefundenen Volum Stickoxyd.

Von
Dr. Anton Baumann.

Die Bestimmung der Salpetersäure geschieht sehr häufig auf gasvolumetrischem Wege, sei es, dass man das Verfahren von Schulze-Tiemann oder das von Warington abgeänderte Schlösing'sche Verfahren anwendet, oder dass man das Nitrometer von Lunge benutzt. Letzteres Instrument ist vor Kurzem in wenig abgeänderter Form auch zur Bestimmung der Salpetersuperphosphate empfohlen worden (Chemzg. 1888 No. 58) und hat sich seit Jahren bei der Analyse des Chilisalpeters, zur Untersuchung der „Nitrose“ u. dgl. im Gebrauch bewährt.

Da die Berechnung der Salpetersäure aus dem gefundenen Volum Stickoxyd ziemlich umständlich ist, so wird vielen Analytikern die Mittheilung einer Tabelle willkommen sein, welche durch eine einzige Multiplication aus dem Stickoxyd das entsprechende Gewicht der Salpetersäure finden lässt, mithin die denkbar einfachste Berechnung ermöglicht¹⁾.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit mag die Bemerkung nicht überflüssig erscheinen, dass die Reduction der Gasvolumina auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck bei Luftanalysen und allen gasometrischen Arbeiten am einfachsten mittels der von mir berechneten „Tafeln zur Gasometrie“ (München 1885, Univ. Buchhdlg.) ausgeführt wird. Es genügt auch hier eine Multiplication, um die Reduction vorzunehmen, und man kommt durch Benützung der Tafeln, wie mir scheint, einfacher und zuverlässiger (so-