

Theil in der rückständigen Säure bleibt. Es wäre eigentlich vollkommen unnöthig 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 Salpetricäure 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 HNO<sub>3</sub>, oder in 200 cc 0,1764 HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub>. Der weitaus grösste Theil der Salpetricäure 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 HNO<sub>3</sub> 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 <sub>3</sub>
Das Destillat	0,0096 -
	0,1938 g HNO <sub>3</sub>

Das heisst, die ursprünglich vorhandene Menge von Salpetricäure 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 corrigirenden 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 Chili salpeters, 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 ermöglicht<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> 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-

Gewichte der 1 cc Stickoxyd entsprechenden Menge Salpetersäure ( $N_2O_5$ ) in Milligr. falls das Volum des Stickoxyds bei einem Barometerstand zwischen 700 und 770 mm und bei einer Temperatur zwischen  $10^\circ$  und  $25^\circ$  gemessen wurde.

$$\left[ \text{Werthe von } \frac{b \cdot 2,4134}{760 (1 + 0,00366 t)} \right]$$

Bringe von dem abgelesenen Barometerstand bei einer Temperatur von  $10$  bis  $12^\circ$  1 mm,  $13$  bis  $19^\circ$  2 mm,  $20$  bis  $25^\circ$  3 mm in Abzug (zur Reduction der Quecksilbersäure auf  $0^\circ$ ).

Barometer- Stand mm	$10^\circ$	$11^\circ$	$12^\circ$	$13^\circ$	$14^\circ$	$15^\circ$	$16^\circ$	$17^\circ$	$18^\circ$	$19^\circ$	$20^\circ$	$21^\circ$	$22^\circ$	$23^\circ$	$24^\circ$	$25^\circ$	Barometer- Stand mm
	mg																
700	2,144	2,137	2,129	2,122	2,115	2,107	2,100	2,093	2,085	2,078	2,071	2,064	2,057	2,050	2,043	2,037	700
702	2,150	2,143	2,135	2,128	2,121	2,113	2,106	2,099	2,091	2,084	2,077	2,070	2,063	2,056	2,049	2,042	702
704	2,156	2,149	2,141	2,134	2,127	2,119	2,112	2,105	2,097	2,090	2,083	2,076	2,069	2,062	2,055	2,048	704
706	2,163	2,155	2,148	2,140	2,133	2,125	2,118	2,111	2,103	2,096	2,089	2,082	2,075	2,068	2,061	2,054	706
708	2,169	2,161	2,154	2,146	2,139	2,131	2,124	2,117	2,109	2,102	2,095	2,088	2,081	2,074	2,067	2,060	708
710	2,175	2,167	2,160	2,152	2,145	2,137	2,130	2,123	2,115	2,108	2,101	2,094	2,087	2,080	2,073	2,066	710
712	2,181	2,174	2,166	2,158	2,151	2,143	2,136	2,129	2,121	2,114	2,107	2,100	2,093	2,085	2,078	2,072	712
714	2,187	2,180	2,172	2,164	2,157	2,149	2,142	2,135	2,127	2,120	2,113	2,105	2,098	2,091	2,084	2,077	714
716	2,193	2,186	2,178	2,170	2,163	2,155	2,148	2,141	2,133	2,126	2,119	2,111	2,104	2,097	2,090	2,083	716
718	2,200	2,192	2,184	2,177	2,169	2,161	2,154	2,147	2,139	2,132	2,125	2,117	2,110	2,103	2,096	2,089	718
720	2,206	2,198	2,190	2,183	2,175	2,167	2,160	2,152	2,145	2,138	2,131	2,123	2,116	2,109	2,102	2,095	720
722	2,212	2,204	2,196	2,189	2,181	2,173	2,166	2,158	2,151	2,144	2,136	2,129	2,122	2,115	2,108	2,101	722
724	2,218	2,210	2,202	2,195	2,187	2,179	2,172	2,164	2,157	2,150	2,142	2,135	2,128	2,121	2,113	2,106	724
726	2,224	2,216	2,208	2,201	2,193	2,185	2,178	2,170	2,163	2,155	2,148	2,141	2,134	2,126	2,119	2,112	726
728	2,230	2,222	2,215	2,207	2,199	2,191	2,184	2,176	2,169	2,161	2,154	2,147	2,140	2,132	2,125	2,118	728
730	2,236	2,229	2,221	2,213	2,205	2,197	2,190	2,182	2,175	2,167	2,160	2,153	2,145	2,138	2,131	2,124	730
732	2,242	2,235	2,227	2,219	2,211	2,203	2,196	2,188	2,181	2,173	2,166	2,159	2,151	2,144	2,137	2,130	732
734	2,248	2,241	2,233	2,225	2,217	2,210	2,202	2,194	2,187	2,179	2,172	2,165	2,157	2,150	2,143	2,135	734
736	2,255	2,247	2,239	2,231	2,223	2,216	2,208	2,200	2,193	2,185	2,178	2,170	2,163	2,156	2,149	2,141	736
738	2,261	2,253	2,245	2,237	2,229	2,222	2,214	2,206	2,199	2,191	2,184	2,176	2,169	2,162	2,155	2,147	738
740	2,267	2,259	2,251	2,243	2,235	2,228	2,220	2,212	2,205	2,197	2,190	2,182	2,175	2,167	2,160	2,153	740
742	2,273	2,265	2,257	2,249	2,241	2,234	2,226	2,218	2,211	2,203	2,196	2,188	2,181	2,173	2,166	2,159	742
744	2,279	2,271	2,263	2,255	2,247	2,240	2,232	2,224	2,217	2,209	2,202	2,194	2,187	2,179	2,172	2,164	744
746	2,285	2,277	2,269	2,261	2,253	2,246	2,238	2,230	2,222	2,215	2,207	2,200	2,192	2,185	2,178	2,170	746
748	2,292	2,284	2,275	2,267	2,259	2,252	2,244	2,236	2,228	2,221	2,213	2,206	2,198	2,191	2,184	2,176	748
750	2,298	2,290	2,281	2,273	2,265	2,258	2,250	2,242	2,234	2,227	2,219	2,212	2,204	2,197	2,189	2,182	750
752	2,304	2,296	2,288	2,279	2,272	2,264	2,256	2,248	2,240	2,233	2,225	2,218	2,210	2,203	2,195	2,188	752
754	2,310	2,302	2,294	2,286	2,278	2,270	2,262	2,254	2,246	2,239	2,231	2,225	2,216	2,209	2,201	2,194	754
756	2,316	2,308	2,300	2,292	2,284	2,276	2,268	2,260	2,252	2,245	2,237	2,229	2,222	2,214	2,207	2,200	756
758	2,322	2,314	2,306	2,298	2,290	2,282	2,274	2,266	2,258	2,250	2,243	2,235	2,228	2,220	2,213	2,205	758
760	2,328	2,320	2,312	2,304	2,296	2,288	2,280	2,272	2,264	2,256	2,249	2,241	2,234	2,226	2,219	2,211	760
762	2,334	2,326	2,318	2,310	2,302	2,294	2,286	2,278	2,270	2,262	2,255	2,247	2,240	2,232	2,224	2,217	762
764	2,340	2,332	2,324	2,316	2,308	2,300	2,292	2,284	2,276	2,268	2,261	2,253	2,245	2,238	2,230	2,223	764
766	2,347	2,338	2,330	2,322	2,314	2,306	2,298	2,290	2,282	2,274	2,267	2,259	2,251	2,244	2,236	2,229	766
768	2,353	2,344	2,336	2,328	2,320	2,312	2,304	2,296	2,288	2,280	2,273	2,265	2,257	2,250	2,242	2,234	768
770	2,359	2,351	2,342	2,334	2,326	2,318	2,310	2,302	2,294	2,286	2,279	2,271	2,263	2,255	2,248	2,240	770

Wurde das Stickoxyd im feuchten Zustand gemessen, so ist vom Barometerstand die Tension des Wasserdampfes, welche der herrschenden Temperatur entspricht, in Abzug zu bringen und hierauf erst die Multiplication vorzunehmen.

Die Umrechnung des Stickoxyds auf Salpetersäure ( $N_2O_5$ ) erfolgt bei Benützung des Nitrometers nach Lunge's Vorschrift und in allen Fällen, in welchen das Gas im trockenen Zustand gemessen wurde nach der Formel:

$$\frac{b \cdot 2,4134}{760 (1 + 0,00366 t)} \cdot V,$$

wie billiger) zum Ziel, als mit irgend einem Reductions-Instrument. Überdies enthalten die Tafeln alle bei gasometrischen Arbeiten nöthigen Zahlenangaben.

worin  $b =$  Barometerstand in Millimeter,  
 $t =$  Temperatur in  $^\circ C$ ,  
 $V =$  gefundenes Gasvolum und  
 $2,4134$  das 1 cc (bei  $0^\circ$  und 760 mm Quecksilberdruck gemessen) Stickoxyd entsprechende Gewicht Salpetersäure ( $N_2O_5$ ) in Milligramm vorstellt.

Der ganze neben  $V$  stehende Ausdruck ist nun für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnisse in der Tabelle berechnet, so dass nur mehr die Ausführung der Multiplication mit  $V$

d. i. der Anzahl der gefundenen Cubikcent. Stickoxyd übrigbleibt, um das gesuchte Gewicht der Salpetersäure zu erfahren.

Z. B. gefunden: 23,5 cc Stickoxyd bei Barometerstand (red.) 720 mm, Temperatur 18°.

Rechnung:  $23,5 \cdot 2,145 = 50,41 \text{ mg N}_2\text{O}_5$ .

Die vorliegende Tabelle ist in grösserem Format gedruckt und mit einer Hilfstabelle (Tension des Wasserdampfes) versehen, von der M. Rieger'schen Universitätsbuchhandlung in München zu beziehen. Die Ausstattung der Tabelle ist darauf berechnet, dass man dieselbe auf Pappdeckel ziehen und im Arbeitsraum aufhängen kann.

## Über die mit der Anwendung von Wassergas verbundenen Gefahren.

Von  
G. Lunge.

In dieser Zeitschrift (S. 462) hatte ich den Bericht der von dem schweizerischen Industriedepartement niedergesetzten Commission zur Untersuchung der mit der Anwendung von Wassergas in Fabriken verbundenen Gefahren wiedergegeben, und ebendaselbst (S. 465) hat Herr Prof. O. Wyss die für diesen Zweck am Zürcher Hygiene-Institut speciell angestellten Versuche beschrieben. In Folge dieser Veröffentlichung ist mir von Dr. med. S. W. Abbott in Boston, Gesundheitsbeamten des Staates Massachusetts, der sechste Jahresbericht der Gesundheitsbehörde dieses Staates, vom Juli 1885, zugeschickt worden, welcher zur Zeit unserer Veröffentlichung nicht nur uns unbekannt war, sondern auch anderweitig in Europa keinerlei Beachtung gefunden zu haben scheint. Es sind darin zwei längere, auf Wassergas bezügliche Arbeiten enthalten, nämlich ein Bericht von Abbott selbst über das Verhalten von Leuchtgas in Bezug auf die öffentliche Gesundheit, und eine Untersuchung der giftigen Wirkung von Kohlengas und Wassergas von Sedgwick und Nichols, Professoren am Massachusetts Institute of Technology. Gerade weil die Verwendung des Wassergases zu technischen Zwecken in Europa in neuester Zeit in immer weiterem Umfange angestrebt wird, und zwar nach meiner Ansicht für sehr viele Zwecke mit vollstem Rechte, scheint es mir andererseits die Pflicht der Sachverständigen, die hiermit verbundenen Gefahren nicht zu verschweigen oder zu gering hinzustellen, vor Allem, soweit es sich darum handelt, das Wassergas in den Röhrennetzen der

Städte dem Privatconsumanten zur Beleuchtung und Heizung zuzuführen, was doch eine ganz andere Sache als die Verwendung in Fabriken ist. Die hiergegen erhobenen Warnungen werden zuweilen deshalb für unnöthig erklärt, weil ja das Wassergas in Amerika in über 100 Gasfabriken zur Beleuchtung dargestellt werde und an vielen Orten das gewöhnliche Leuchtgas oder Steinkohlengas vollständig verdrängt habe, ohne dass man von irgend welcher Vermehrung der Unfälle aus dieser Quelle etwas gehört habe. Wie irrig diese von mir schon Chem. Ind. 1887 S. 179 als zweifelhaft hingestellte Behauptung ist, zeigen die erwähnten amtlichen Berichte, aus denen nunmehr ein kurzer Auszug gegeben werden soll.

Zuvörderst sei darauf hingewiesen, dass die von mir schon früher (Chem. Ind. 1887 S. 179) und dann wieder von unserer Commission aufgestellte Forderung, dem an sich fast oder ganz geruchlosen Wassergase durch Beimischung eines hinlänglich stark riechenden Körpers (etwa Mercaptan) einen bleibenden Geruch mitzutheilen, in Amerika von vornherein dadurch erfüllt ist, dass das Wassergas daselbst stets durch Beimischung grosser Mengen von stark riechenden Zersetzungsp producten schwerer Petroleumöle leuchtend gemacht wird. Die daselbst mit Wassergas gemachten übeln Erfahrungen sind also trotz des starken Geruches des dortigen Productes eingetreten. Gerade weil nun in den Vereinigten Staaten bei den dortigen Preisverhältnissen die Überlegenheit der Beleuchtung mit Wassergas gegenüber derjenigen mit Kohlengas<sup>1)</sup> in Bezug auf den Kostenpunkt kaum bezweifelt wird, und daher die Möglichkeit einer immer weiteren Ausbreitung der ersteren sehr nahe liegt, wurden im Auftrage der Gesundheitsbehörde von Massachusetts, also eines der fortgeschrittensten Staaten der Union, die hier zu besprechenden Untersuchungen angestellt.

Ich gebe zuerst einen kurzen Auszug aus dem Berichte der Herren Sedgwick und Ripley Nichols, mit Übergehung aller nur den medicinischen Fachmann interessirenden Einzelheiten. Sie führen zuerst die folgenden Analysen an (s. umsteh. Tabelle).

Obwohl nach allen früheren Untersuchungen sämmtliche übrigen Bestandtheile dieser Gase ganz oder so gut wie ganz ungefährlich sind und die unleugbare Giftigkeit des Gemisches ausschliesslich auf deren Gehalt an Kohlenoxyd zurückzuführen ist, so schien es doch den Bostoner Gelehrten (ebenso wie später der schweizerischen Commission)

<sup>1)</sup> Der Kürze wegen bezeichne ich mit „Kohlengas“ (analog dem englischen „coal-gas“) das gewöhnliche, durch trockene Destillation von bituminösen Kohlen in Retorten gewonnene Leuchtgas.