

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 15.

Zur Reinigung der Schwefelsäure für die Kjeldahl'sche Methode.

Von

G. Lunge.

In dieser Zeitschrift (1888 S. 661) habe ich die Angabe von Meldola und Moritz (J. Chem. Ind. 1888 S. 63), man könne eine ammoniakhaltige Schwefelsäure durch Kochen mit Kaliumnitrit für die Verwendung zur Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode reinigen, kritisirt und die Unbrauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode nachgewiesen. Vor allem hatte ich die unbedingte Unrichtigkeit der Angabe jener beiden Chemiker betont, wonach man den Überschuss von Salpetrigsäure durch Kochen beseitigen könne. Sie hatten eben eine Thatsache übersehen, die ebenso feststeht, wie irgend welche andere in der Chemie, wenn sie auch augenscheinlich noch nicht jedem Chemiker bekannt ist, dass nämlich die Salpetrigsäure mit concentrirter Schwefelsäure eine gegen Kochhitze sehr beständige Verbindung, die Nitrosylschwefelsäure, bildet. Könnte man diese durch noch so langes Kochen zersetzen, so müsste dies doch wahrlich bei der Concentration in der Fabrikation von Schwefelsäure geschehen, was bekanntlich leider nicht der Fall ist. Ausserdem hatten frühere Arbeiten von mir, die u. A. in den Berliner Berichten, also an einer genügend zugänglichen Stelle, erschienen waren, dieses Verhältniss genau festgestellt, und theilte ich endlich, wahrlich schon überflüssiger Weise, neue Versuche darüber (von A. Tupalski in meinem Laboratorium angestellt) mit.

Statt dass nun die Herren Meldola und Moritz ihren von mir vollkommen klargestellten Irrthum stillschweigend oder öffentlich zugestanden hätten, sucht Moritz, mit ausdrücklicher Zustimmung von Prof. Meldola, in einem Vortrage, welcher 1½ Jahre nach Erscheinen meines (ihm sofort zugesendeten) Aufsatzes in London gehalten wurde, die Sache so hinstellen, als ob ich im Irrthum wäre. Über diesen am 21. April gehaltenen Vortrag ist damals gleich, auch in deutschen Zeitschriften, kurz

berichtet worden; mir jedoch ist darüber nichts zugekommen, bis ich das im Juni ausgegebene Maiheft des Journal of the Society of Chemical Industry erhielt, wo der Aufsatz S. 443 abgedruckt ist. Hieraus sehe ich nun, dass Moritz nicht einen einzigen Versuch ausgeführt hat, der für die Entscheidung der Sache überhaupt in Betracht kommt. Er fügt zu reiner concentrirter Schwefelsäure 0,3 Proc. schwefelsaures Ammoniak, versetzt dann diese Säure mit 0,050 g Kaliumnitrit auf 10 cc, kocht 2 Stunden und findet nun, dass die Säure nur noch eine kaum merkliche Spur von Salpetrigsäure enthält, und bei Anwendung für das Kjeldahl'sche Verfahren recht gute, dort im Einzelnen angeführte Resultate gibt. Wie Moritz mir auf briefliche Anfrage mittheilt, bedeutet „0,3 Proc. schwefelsaures Ammoniak“ eigentlich 0,030 g Ammoniumsulfat in 10 cc. Das wäre also 0,00636 g Stickstoff, und würde genau ebensoviel Stickstoff in Form von Kaliumnitrit, also entsprechend 0,0386 reinem KNO_2 , verbrauchen. Moritz setzte 0,050 käufliches Kaliumnitrit zu, und da dieses gewöhnlich nur 70 bis 75 Proc. wirkliches KNO_2 enthält, so hat Moritz thatsächlich gar keinen Überschuss von Kaliumnitrit angewendet, konnte also auch einen solchen nicht angeblich durch „Wegkochen“ entfernen! Ich bemerke ausdrücklich, dass mir Herr Moritz zugegeben hat, sein Kaliumnitrit sei nicht chemisch rein gewesen; jedenfalls ist also das Verhältniss wie oben angegeben. Mithin hat Moritz auf eine bekannte Menge von Ammoniak die gerade richtige Menge von Kaliumnitrit zugesetzt und dann freilich eine von Stickstoffverbindungen freie Säure erhalten! Dabei gesteht er aber zu, dass es ihm in anderen Fällen (wo er augenscheinlich mehr Kaliumnitrit angewendet hatte) nicht gelungen sei, die salpetrige Säure auszutreiben. Statt dies der einzig richtigen Ursache, die er aus meinem Aufsatz kennen musste, zuzuschreiben, sucht er die Ursache darin, dass die Digestionstemperatur nicht hoch genug gewesen sei, oder in anderen „zufälligen“ Ursachen. Da nun aber die „Digestion“ sowohl nach seiner früheren Vorschrift, wie auch nach der Beschreibung

meiner Versuche in einem Kochen bestand, so kann von ungenügend hoher Temperatur nicht die Rede sein; auch hatte ich die von M. u. M. vorgeschriebene Zeit, nämlich zwei Stunden lang, gekocht.

Um nun auch den Einwand abzuschneiden, dass man vielleicht bei längerem Kochen doch die salpetrige Säure austreiben könne, habe ich Herrn Zaloziecki veranlasst, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Reine concentrirte Schwefelsäure wurde mit so viel Natriumnitrit versetzt, dass dies in 100 cc einer Menge von $0,406 \text{ N}_2\text{O}_3$ entsprach. Es wurde nun 6 Stunden lang mit eingelegter Platinspirale gekocht, wobei etwa die Hälfte der Säure fortging, der Rückstand mit reiner Säure wieder auf 100 cc gebracht und wieder mit Chamäleon titirt, wobei nun $0,385 \text{ g N}_2\text{O}_3$ gefunden wurden, entsprechend einem Verluste von 5,2 Proc. des Gesamtgehaltes an N_2O_3 . Bei einem zweiten Versuche wurde dieselbe nitrose Säure ebenfalls 6 Stunden, aber mit eingelegten Glascapillaren gekocht und wie oben behandelt; im Rückstand war dann noch $0,3706 \text{ g N}_2\text{O}_3$, also 8,7 Proc. Verlust an N_2O_3 . Berücksichtigt man nun, dass dieser Verlust grossentheils durch rein mechanisches Herausspritzen von Säure entstand (weshalb es auch beim zweiten Versuche stärker als beim ersten war, weil die Glascapillaren das Stossen beim Kochen nicht so gut wie die Platinspiralen verhinderten), so findet man, dass selbst bei sechsständigem, vollstem Kochen (Meldola und Moritz schreiben nur 2 Stunden vor) von einer „Austreibung der salpetrigen Säure“ überhaupt gar nicht die Rede ist, dass sich vielmehr die Nitrosylschwefelsäure beim längeren Kochen der Säure nur immer mehr concentrirt! Die Vorschrift von Meldola und Moritz zur Reinigung der Schwefelsäure für die Kjeldahl'sche Methode ist also nach wie vor als vollkommen falsch hinzustellen; sie kann nur durch einen merkwürdigen Zufall unschädlich sein, wenn nämlich die zugesetzte Menge Natriumnitrit der in der Säure vorhandenen Menge von Ammoniaksalz genau entspricht; ein Überschuss von salpetriger Säure ist nicht durch beliebiges langes Kochen zu entfernen, sondern wird sich dadurch nur immer mehr concentriren, und die Chemiker müssen also vor Befolgung jener angeblichen Reinigungsvorschrift dringend genannt werden.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff.

Von

Dr. G. Kassner in Breslau.

Nachdem ich früher gezeigt hatte (Chemzg. 1889 No. 79 und 81), dass das Ferricyankalium die Eigenschaft besitzt, bei Gegenwart von freiem oder kohlen saurem Alkali eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff zu zerlegen, lag es nahe, das Verhalten jenes Salzes auch zu der Stammsubstanz des Wasserstoffsuperoxydes zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke brachte ich zunächst pulverförmiges, etwa 80proc. Baryumsuperoxyd mit einigen Krystallen rothen Blutlaugensalzes und etwas Wasser zusammen. Ich war nun nicht wenig erstaunt, als diese Mischung ohne weitere Erwärmung und ohne Zusatz von Alkali stark aufzubrausen begann und ein Gas entwickelte, welches sich ebenfalls als reiner Sauerstoff erwies. In dem Grade, als sich das Baryumsuperoxyd zersetzte, verschwand hierbei die goldgelbe Farbe des mittlerweile zur Lösung gekommenen Ferricyankaliums, bis die Mischung endlich fast farblos wurde. Hatte ich nun viel Wasser genommen, so trat völlige Lösung ein und nur die geringen Unreinigkeiten des Baryumsuperoxyds blieben auf dem Boden des Gefässes zurück oder auch ein Überschuss des letzteren, falls nicht genau die äquivalente Menge zugesetzt worden war. Anfangs glaubte ich, dass die Zersetzung zwischen rothem Blutlaugensalz und Baryumsuperoxyd nur bei Gegenwart von viel Wasser quantitativ verläuft und dass die ganze Menge des entstandenen Nebenproductes in Lösung gehen müsse. Dies ist aber, wie ich alsbald fand, durchaus nicht der Fall. Es entwickelt sich also auch mit wenig Wasser die ganze Menge des disponiblen Sauerstoffs.

Wie ich schon jetzt hervorheben will, ist dies ein Umstand von grosser Wichtigkeit, welcher für die Verwendbarkeit dieser neuen Reaction zur Darstellung von Sauerstoff die weiteste Aussicht eröffnet.

Dass bei dem Zusammenbringen von Baryumsuperoxyd mit Ferricyankalium die Farbe des letzteren unter Entwicklung von Sauerstoffgas völlig verschwindet, deutet darauf hin, dass das Ferricyansalz zu Ferrocycansalz reducirt wird. Indessen besitzt das Ferricyankalium keine Spur von Sauerstoff und seine Formel unterscheidet sich von der ihm im Eisen- und Cyangehalt äqui-