

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 21.

Über die Bestimmung der salpetrigen Säure im Natriumnitrit.

Von
G. Lunge.

Seit der ausserordentlichen Entwicklung der Azofarbstoff-Industrie (ganz abgesehen vom Safranin u. s. w.) ist das Natriumnitrit ein sehr wichtiger Handelsartikel geworden. Für die Verbraucher desselben ist die genaue Kenntniss des Gehaltes an wirklichem NaNO_2 nicht nur deshalb wichtig, weil sie den Werth der Waare beeinflusst, sondern in noch höherem Grade, weil die rationelle Fabrikation der Farbstoffe zum grossen Theile davon abhängt, dass man mit ganz genau bekannten Mengen von wirklichem NaNO_2 operirt.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure im Natriumnitrit kann natürlich nur durch solche Methoden stattfinden, welche nicht zugleich auch das Nitrat mitbestimmen. Unbedingt am nächsten liegend ist in dieser Beziehung die bekanntlich zuerst von Feldhaus eingeführte Anwendung des Kaliumpermanganats, welches die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt. Dies geschieht aber zuletzt, wo nur noch sehr wenig salpetrige Säure vorhanden ist, sehr langsam, und können dadurch nicht unerhebliche Irrthümer entstehen, indem man die Reaction als beendigt annimmt, wenn die rothe Farbe des Chamäleon einiger Minuten bestehen bleibt, während bei längerem Warten sie doch verschwindet. Allerdings fällt dieser Übelstand, wie ich schon vor 14 Jahren gezeigt habe, fort, wenn man bei etwas erhöhter Temperatur, ungefähr 40° , arbeitet; aber dann wird ein zweiter, mit der ursprünglichen Vorschrift von Feldhaus verknüpfter Übelstand noch grösser oder vielmehr unerträglich gross: nämlich die Zersetzung von salpetriger Säure zu NO und NO_3H , wobei ein Theil des Stickoxyds entweicht und einen Verlust verursacht.

Ich habe nun allerdings damals schon gezeigt (Berl. Ber. 1877, 1074), wie man zu Werke gehen muss, um durchaus richtige Ergebnisse zu erzielen. Man muss nämlich nicht, wie sonst üblich, das Chamäleon in

die Salpetrigsäurelösung bis zur Rothfärbung einfließen lassen und das verbrauchte Chamäleon messen, sondern man muss umgekehrt eine bestimmte Menge von Chamäleon anwenden und in diese die Salpetrigsäurelösung aus einer Bürette einfließen lassen, bis die rothe Färbung eben verschwunden ist. Wenn man mit „Nitrose“ oder analogen Lösungen von N_2O_3 oder vielmehr von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure arbeitet, so ist selbstverständlich ein Ansäuern der Chamäleonlösung vollkommen unnöthig und auch ein vorgängiges Erwärmen derselben meist überflüssig, weil die Flüssigkeit beim Einfließen der Schwefelsäure ohnehin warm genug wird. Wenn die Lösung etwas zu concentrirt ist oder die Temperatur zu hoch steigt, so tritt oft eine Ausscheidung von braunem Mangandioxyd in der Flüssigkeit ein, welche aber die Genauigkeit der Ergebnisse nicht im Mindesten beeinträchtigt; bei weiterem Einlaufen der Salpetrigsäurelösung wird das Mangandioxyd wieder aufgelöst, die Flüssigkeit wird wieder rosenroth und die Endreaction, also die Entfärbung, ist mit aller Schärfe zu beobachten.

Wenn man ein Salz der salpetrigen Säure analysiren will, so könnte man nach der Methode verfahren, welche ich damals zur Urprüfung meiner Methode mit Silbernitrit einschlug und welche bei diesem so schwer löslichen Körper auch die bequemste ist, nämlich denselben in einem bekannten Volum von concentrirter Schwefelsäure aufzulösen, unter solchen Vorsichtsmaassregeln, dass keine Stickstoffoxyde entweichen können und die nun erhaltene Nitrose wie oben aus einer Bürette in Chamäleon einlaufen zu lassen. Aber bei einem leicht löslichen Salze, wie es das Natriumnitrit ist, ist doch eine andere Methode weit bequemer, nämlich das Chamäleon selbst so stark mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern, dass die Flüssigkeit bis zuletzt sauer bleibt, und nun die neutrale Natriumnitritlösung in die vorher auf 40 bis 50° erwärmte saure Chamäleonlösung bis zum Verschwinden der Färbung einlaufen zu lassen.

Der Vortheil meiner Art der Ausführung der Chamäleonmethode ist, wie leicht ersichtlich, folgender. Die salpetrige Säure trifft im Augenblick, wo sie in Freiheit

gesetzt wird (was bei „Nitrose“ durch die Verdünnung mit Wasser, bei Natriumnitrit durch die dem Chamäleon zugesetzte Säure geschieht) mit überschüssigem Chamäleon zusammen und wird daher etwa entstehendes Stickoxyd oxydirt, ehe es aus der Flüssigkeit entweichen kann, was nicht der Fall ist, wenn das Chamäleon umgekehrt tropfenweise in überschüssige Salpetrigsäurelösung gelangt.

In der von mir abgeänderten Form ist die Chamäleonmethode von Fresenius (Quant. Anal. 6. Aufl. II, 569) und G. Schultz (Chemie des Steinkohlentheers 2. Aufl. II, 131) empfohlen worden. Dagegen ist in Boeckmann's Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden 2. Aufl. I, 427) die ältere Form von Feldhaus empfohlen, in der Art, dass man eine sehr verdünnte Lösung von Natriumnitrit (nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ Äquivalent, also 0,069 g NaNO₂ in 200 cc enthaltend) schwach ansäuert und Chamäleon bis zur bleibenden Rothfärbung einlaufen lässt. Vermuthlich ist dabei der Gesichtspunkt maassgebend gewesen, dass es bequemer sei, die Chamäleonlösung aus einer Bürette verwenden zu können, in der sie stets bleibt, als eine Bürette jedes Mal mit neuer Natriumnitritlösung füllen zu müssen; auch ist ein kleiner Vortheil der, dass man das Ergebniss durch Multiplication, statt wie bei meinem Verfahren, durch Division findet. Aber diesen, an sich doch auch in Bezug auf Zeitersparniss bestenfalls höchst geringfügigen (in Wirklichkeit gar nicht vorhandenen) Vortheilen stehen wesentliche Nachtheile gegenüber: dass nämlich auch bei so verdünnten Lösungen ein Verlust an Stickoxyd nicht ganz zu vermeiden ist, wie der Geruch ganz deutlich anzeigt, und dass ferner bei diesen verdünnten Lösungen schliesslich freie salpetrige Säure neben Chamäleon längere Zeit (10 Minuten) bestehen kann. Man nimmt also den Endpunkt der Reaction sehr leicht zu früh an, und muss jedenfalls zu gehöriger Berücksichtigung dieses Umstandes nach jedem Zusatze von Chamäleon ein höchst zeitraubendes Warten erfolgen, da ja die für andere Fälle von mir empfohlene Erwärmung in diesem Falle, wie oben ausgeführt, unmöglich ist. A priori muss also die bei Boeckmann angegebene Methode sowohl an Bequemlichkeit, wie an Genauigkeit der meinigen nachstehen, was aber nicht verhindert hat, dass sie gerade in Fabrikantenkreisen, wo man wohl zu vergleichenden Untersuchungen keine Zeit hat, viel Anwendung gefunden hat und noch findet.

Eine weitere Modification der Chamäleon-

methode ist von Kinnicutt vorgeschlagen worden (Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1883, 275). Sie besteht darin, dass man in neutrale Nitritlösung von etwa 0,3 Proc. eine Zehntelnormal-Chamäleonlösung langsam bis zur bleibenden Rothfärbung einlaufen lässt, dann einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure und einen Überschuss von Chamäleon zusetzt, hierauf stark ansäuert, zum Sieden erhitzt und den Überschuss von Chamäleon mit Zehntelnormal-Oxalsäure zurücktitirt. Ich wüsste im Princip gegen diese Methode nichts einzuwenden, als dass sie schon durch Verwendung von zwei Maassflüssigkeiten erheblich complicirter als meine Methode ist.

Ein ganz verschiedene Klasse von Methoden, welche in Farbenfabriken längere Zeit bekannt gewesen sind, ehe sie zur Veröffentlichung kam, beruht auf einer Nachahmung der Diazotirungsoperation im Kleinen. In ihrer ursprünglichen Form liess man die Natriumnitritlösung in stark angesäuertes, mit Eis gekühltes Anilin einfließen (Boeckmann a. a. O.). Die recht unvollkommenen Resultate, welche man hierbei erhält, wie auch viele in meinem Laboratorium schon früher angestellte Versuche beweisen, mögen dann zu der bei Schultz a. a. O. beschriebenen Abänderung geführt haben, wonach man 250 cc einer Lösung von 57 g mehrmals umkristallisiertem sulfanilsauren Natron im Liter mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure stark ansäuert und nun eine Lösung von 20 g Natriumnitrit in 1 l Wasser so lange einfließen lässt, bis Jodkaliumstärkepapier eben schwach gebläut wird. 231 g sulfanilsaures Natron entsprechen 69 g NaNO₂, indem die Sulfanilsäure durch die salpetrige Säure angeblich „ganz glatt“ in Diazobenzol-sulfosäure, C₆H₄-N=N-SO₃, übergeführt werde. Diese Methode ist von vornherein weitaus umständlicher als alle Chamäleonmethoden. Man muss, wie wir gefunden haben, in der That das käufliche sulfanilsaure Natron mehrmals umkristallisiren und mit Thierkohle besonders reinigen, und braucht dann immer eine erhebliche Menge für jeden Versuch, so dass die Methode nicht ganz billig ist. Man muss ferner, da über 200 cc der Nitritlösung verbraucht werden, eine gewöhnliche Bürette 5 bis 6 mal für einen einzelnen Versuch füllen. Man hat endlich alle bekannten Übelstände einer Tüpfelanalyse, welche im vorliegenden Falle ganz besonders hervortreten, da man längere Zeit in Unwissheit darüber ist, ob sich wirklich blaue Flecke entwickelt haben oder nicht. Man müsste ja alles dies in den Kauf nehmen,

wenn die bei Schultz gemachte Bemerkung richtig wäre, wonach diese Methode die meinige an Sicherheit der Resultate übertrifft. Wir werden aber sehen, dass in Wirklichkeit nicht nur das Gegentheil hiervon der Fall ist, sondern dass sogar die Sulfanilsäuremethode als vollkommen unbrauchbar bezeichnet werden muss, da sie um 8 bis 9 Proc. zu niedrige und dabei um mehrere Prozent unter einander abweichende Resultate gibt. Ich kann demnach nur annehmen, dass die Fabrikschemiker diese Methode darum vorziehen, weil sie der Anwendung des Natriumnitrits im Grossen nachgebildet ist und man denkt, man könne ihre Ergebnisse unmittelbar auf die Praxis anwenden. Das ist aber ganz sicher ein Fehlschluss. Nicht nur weichen, wie schon gesagt, die Ergebnisse selbst bei analytischen, unter genau gleichen Verdünnungs- und Temperaturverhältnissen ausgeführten Versuchen schon weit über die Zulässigkeitsgrenze von einander ab, sondern man kann auch mit Bestimmtheit annehmen, dass im Grossen, wo die Verdünnungen und Temperaturen ganz andere und bei verschiedenen Verwendungen wechselnde sind, die Abweichungen noch weit grösser sein werden. Der Betriebschemiker wird in jedem Falle auf empirischem Wege den erforderlichen Überschuss ermitteln müssen, und wird ihm ein wirklicher Dienst nur durch eine den wahren Gehalt des käuflichen Nitrits untrüglich angebende Methode geleistet werden. Ganz selbstverständlich aber ist es, dass der Verkäufer von Natriumnitrit sich auf ein so unsicheres und unrichtiges Verfahren, wie es die Diazotierungsmethode ist, unmöglich einlassen kann.

Im Laufe der Jahre hatte ich bei den Übungsarbeiten in technischer Analyse in meinem Laboratorium schon häufig Vergleichungen zwischen den verschiedenen Methoden anstellen lassen, welche stets dahin führten, dass die meinige die beste sei. Specielle Veranlassung zu gründlicher Erforschung der Sache bot der Umstand, dass ein Natriumnitritfabrikant mit einem oder mehreren seiner Abnehmer sich über den Gehalt der Waare nicht einigen konnte und mich um Entscheidung ersuchte. Es geschieht auch auf sein Ersuchen, dass ich die betreffende Arbeit veröffentliche, um vielleicht grössere Klarheit in die Sache zu bringen und Streitigkeiten zwischen Käufer und Verkäufer zu vermeiden, sowie auch im inneren Betriebe der Fabriken grössere Sicherheit zu erlangen. Die folgenden Versuche sind von Herrn stud. chem. Hans Landolt als Theil seiner Diplomarbeiten

nach meiner Anleitung und unter meiner fortwährenden Aufsicht angestellt worden, und kann ich seine grosse Sorgfalt und entsprechende Zuverlässigkeit der Ergebnisse bezeugen. Selbstredend wurde zu allen Versuchen dasselbe käufliche Natriumnitrit verwendet.

A. Sulfanilsäuremethode.

(Genau nach der Vorschrift bei Schultz a. a. O.) Angewendet je 250 cc einer Lösung von 57 g reinem sulfanilsauren Natron in 1 l, verdünnt mit 250 cc Wasser und eine Lösung von 20 g Natriumnitrit im Liter. Ergebnisse:

Verbrauchte Lösung von Natriumnitrit in cc	Daraus berechneter Gehalt des Natriumnitrits in Proc.	Abweichung vom Mittel in Proc.
252	84,45	— 1,27
251	84,97	— 0,75
247	86,16	+ 0,44
246	86,51	+ 0,79
246	86,51	+ 0,79
Mittel 85,72		

Der zuweilen schon lange vor Beendigung des Versuches auftretende Geruch zeigte entschieden, dass Stickoxyde in die Luft gingen. Übrigens verhindert die Verdünnung ein auch nur einigermassen scharfes Erkennen der Endreaction, also der Bläuerung von Jodkaliumstärkepapier. Die Ergebnisse weichen unter einander bis zu 2,06 Proc., vom Mittel bis zu 1,27 Proc., das letztere vom wirklichen Gehalt (94,14 Proc.) um 8,42 Proc. ab.

Bei den eben beschriebenen Versuchen war gewöhnliche Temperatur (um 20° herum) und geleimtes Jodstärkepapier angewendet worden. Einige weitere Versuche wurden unter Abkühlung mit Eis auf 10° und mit ungeleimtem Reagenspapier vorgenommen, wobei als Endpunkt derjenige angenommen wurde, bei dem eine sofortige Bläuerung eintrat; dies war unvermeidlich, da bei diesem Papier schon nach Zusatz einer verhältnismässig geringen Menge von Nitrit nach etwa einer Minute stets eine Bläuerung eintrat, ein Warten also ausgeschlossen war. Ergebnisse:

Verbrauchte Lösung von NaNO ₂ in cc	Daraus berechneter Gehalt in Proc.	Abweichung vom Mittel
250	85,0	— 0,5
247,5	85,9	+ 0,4
249	85,3	— 0,2
249	85,3	— 0,2
246	86,3	+ 0,8
250	85,0	— 0,5
Mittel 85,5		

Also auch hier noch ziemlich stark von einander abweichende und weitaus zu niedrige Resultate.

Das ebenfalls empfohlene Verfahren, das Reagenspapier nicht mit der Flüssigkeit zu betupfeln, es vielmehr nur in den Luftraum über dieselbe zu halten, ist vollkommen unbrauchbar; es ist unmöglich, damit auch nur annähernd richtige Ergebnisse zu erhalten.

B. Methode von Lunge.

1. Angewendet ein etwa halbnormales Chamäleon, von dem $1\text{ cc} = 0,027636\text{ Fe} = 0,017039\text{ NaNO}_2$, mit Schwefelsäure angesäuert und auf 30 bis 40° erwärmt. Natriumnitritlösung = 1 Proc.:

Angewendetes Chamäleon cc	Verbrauchte Nitritlösung cc	Berechneter Gehalt Proc.	Abweichung vom Mittel Proc.
10	18,13	93,98	- 0,16
10	18,10	94,14	0
10	18,10	94,14	0
20	36,19	94,16	+ 0,02
20	36,18	94,18	+ 0,04
20	36,15	94,27	+ 0,13
Mittel 94,14			

2. Chamäleon wie oben; Natriumnitritlösung = 2 Proc.:

Angewendetes Chamäleon cc	Verbrauchte Nitritlösung cc	Berechneter Gehalt Proc.	Abweichung vom Mittel Proc.
10	9,05	94,14	0
10	9,07	93,93	- 0,21
10	9,06	94,03	- 0,11
20	18,08	94,24	+ 0,10
20	18,10	94,14	0
20	18,10	94,14	0
30	27,18	94,03	- 0,11
30	27,12	94,24	+ 0,10
30	27,14	94,17	+ 0,03
40	36,20	94,14	0
40	36,18	94,18	+ 0,04
40	36,15	94,27	+ 0,13
94,14			

3. Neues Chamäleon, etwa Zehntelnormale, wovon $1\text{ cc} = 0,005524\text{ g Eisen} = 0,003405\text{ g NaNO}_2$; Natriumnitritlösung 1 proc.:

Angewendetes Chamäleon cc	Verbrauchte Nitritlösung cc	Berechneter Gehalt Proc.	Abweichung vom Mittel Proc.
20	7,25	93,95	- 0,23
20	7,22	94,34	+ 0,16
40	14,45	94,28	+ 0,10
40	14,46	94,21	+ 0,03
40	14,50	93,95	- 0,23
80	28,98	94,02	- 0,16
80	28,88	94,34	+ 0,16
80	28,88	94,34	+ 0,16
94,18			

4. Ebenso, nur 2 proc. Lösung von Natriumnitrit.

40	7,25	93,95	- 0,07
40	7,23	94,16	+ 0,14
80	14,50	93,95	- 0,08

94,02

Die Ergebnisse sind hiernach ungemein unbefriedigend. Bei Halbnormalchamäleon wegen sie sich nur um $\pm 0,1$ Proc. um

94,14 Proc. herum; bei Zehntelnormale Chamäleon, wo natürlich weniger Nitritlösung verbraucht wird und eher ein Tropfen zu viel hineinkommt, ist doch der grösste Fehler nur $- 0,23$, und sind die übrigen Fehler nur bis $\pm 0,16$ Proc. vom Mittel entfernt.

C. Methode von Feldhaus (nach der Vorschrift in Boeckmann's „Untersuchungen“).

Angewendetes Chamäleon wie bei B No. 3. Die Natriumnitritlösung wurde stark verdünnt, wie angegeben, und schwach angesäuert.

Nitritlösung Gehalt cc	Chamäleon verbraucht Proc.	Berechneter Gehalt des Natriumnitrits Proc.	Abweichung vom Mittel	Nitritlösung Gehalt cc		Chamäleon verbraucht Proc.		Berechneter Gehalt des Natriumnitrits Proc.		Abweichung vom Mittel
				cc	Proc.	cc	Proc.	cc	Proc.	
1000	0,01	27,5	93,66	+ 0,37	1000	0,01	27,3	92,88	- 0,31	
1000	0,01	27,3	93,15	- 0,14	1000	0,02	54,4	92,65	- 0,64	
1000	0,02	54,7	93,15	- 0,14	500	0,04	54,6	92,98	- 0,31	
500	0,04	55,0	93,66	- 0,63	500	0,02	27,4	93,32	+ 0,03	
500	0,02	27,5	93,66	+ 0,37	500	0,04	54,8	93,32	+ 0,03	
500	0,04	54,98	93,62	+ 0,33	Mittel 93,29					

Hiernach weichen die Einzelresultate vom Mittel derselben bis zu $0,64$ Proc., das Mittel selbst vom wirklichen Gehalt um $0,85$ Proc. ab, so dass bei einzelnen Bestimmungen um $1,49$ Proc. zu wenig gefunden wurde. Diese Abweichungen sind entschieden zu gross und können leicht zu Streitigkeiten führen. Übrigens war in allen Fällen, auch bei grösster Verdünnung, ein salpetriger Geruch zu spüren und brauchte man sehr lange Zeit, weil das Ausbleichen des Chamäleons öfters bis 10 Minuten erforderte.

D. Methode von Kinnicutt.

Chamäleon wie bei B No. 3 und C; Natriumnitritlösung 0,333 proc.

Angewendete Nitritlösung cc	Verbrauchte Chamäleon Gehalt Proc.	Berechneter Gehalt Proc.	Abweichung vom Mittel	Angewendete Nitritlösung cc		Verbrauchte Chamäleon Gehalt Proc.		Berechneter Gehalt Proc.		Abweichung vom Mittel
				cc	Proc.	cc	Proc.	cc	Proc.	
10	27,67	94,24	+ 0,10	10	27,64	94,14	0	10	27,66	+ 0,06
10	27,64	94,14	0	10	27,60	94,00	- 0,14	10	27,52	- 0,08
10	27,66	94,20	+ 0,06	10	27,58	94,27	+ 0,13	10	27,54	- 0,01
10	27,60	94,00	- 0,14	20	54,96	93,92	- 0,22	20	55,21	+ 0,20
10	27,52	94,06	- 0,08	20	55,08	94,13	- 0,01	Mittel 94,14		

Das Mittel fällt also genau wie bei den Analysen nach B No. 1 und No. 2 aus; die Einzelresultate weichen öfters als bei meiner

Methode vom Mittel ab, aber doch nur zweimal über 0,2, sonst nur etwa 0,1 Proc.

Zur Controle davon, ob der nach meiner und Kinnicutt's Methode gefundene Mittelgehalt der Wirklichkeit entspräche, stellte Herr Landolt noch eine vollständige Analyse des verwendeten Natriumnitrits an. Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 130°, das Chlor durch Silbernitrat, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, der Gesamtstickstoffgehalt mittels des Gasvolumeters bestimmt und durch Abzug des 94,14 Proc. NaNO_3 entsprechenden Betrages auf NaNO_3 berechnet. Ergebnisse:

	Mittel	
Natriumnitrit	94,14	Proc.
Natriumnitrat 2,38—2,44—2,32	2,38	-
Natriumsulfat 1,22—1,18	1,20	-
Natriumchlorid	0,06	-
Wasser 2,07—2,10	2,08	-
Unlösliches	Spuren	
	99,86	Proc.

Hiernach darf ich wohl folgende Kritik über die der Prüfung unterworfenen Methoden zur Untersuchung des Natriumnitrits aussprechen.

Vollkommen genaue Ergebnisse erhält man sowohl durch die Methode von Lunge, welche zugleich am schnellsten von allen auszuführen ist, als durch diejenige von Kinnicutt, welche mehr Zeit und zwei Normalflüssigkeiten erfordert. Die Methode von Feldhaus-Boeckmann gibt entschieden zu niedrige und dabei unter einander keineswegs gut stimmende Zahlen; auch erfordert sie viel mehr Zeit. Die Sulfanilsäure-Methode (und, wie ich hinzufügen kann, in noch höherem Grade die Anilinmethode) ist unbedingt falsch und sollte ganz verlassen werden; dabei ist sie auch theurer und umständlicher als alle anderen.

Bei dieser Gelegenheit möge mir noch eine andere Bemerkung gestattet sein. In neuester Zeit wird die von Ulsch ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs (Chem. Centr. 1890, 1410) von verschiedenen Seiten in dringender Weise empfohlen, z. B. von Fricke (d. Z. 1891, 241) und von Alberti & Hempel (d. Z. 1891, 398). Die Letztgenannten verlangen geradezu, dass diese Methode in Versuchsstationen und Handelslaboratorien ausschliesslich zur Anwendung kommen solle. Ich habe nun kein Wort gegen die Methode von Ulsch einzuwenden, welche ich selbst noch gar nicht angewendet habe; ich will den oben genannten Chemikern gern glauben, dass sie damit sehr gute Resultate erzielt haben. Aber ich glaube doch darauf hinweisen zu sollen, dass diese Methode

ihrer Natur nach überhaupt lange keinen so grossen Grad von Genauigkeit zulässt, als die von mir ausgebildete „nitrometrische“ Methode, welche seit Erfindung des „Gasvolumeters“ zu einer der bequemsten und schnellsten aller analytischen Methoden geworden ist. Bei Ulsch misst man 10 cc Normalsäure ab, von denen etwa die Hälfte gesättigt und der Rest durch Zurücktitriren gefunden wird. Wenn wir die Unsicherheit beim Auslaufen der Pipette auf 0,05 cc und diejenige beim Destilliren des Ammoniaks und Zurücktitriren auch nur auf 0,05 cc, also den gewöhnlichen Ablesungsfehler, rechnen, so kann ein Gesamtfehler von 0,1 cc, d. h. auf 5 cc von einem Fünfzigstel des Gesamtbetrages entstehen. Wenn, wie bei einem Superphosphat, nur wenige Procent Stickstoff vorhanden sind, so kommt es auf einen Irrthum von $\frac{1}{50}$, also z. B. bei 5 Proc. auf 0,1 Proc. Stickstoff allerdings nicht an. Aber für Salpeteranalysen und ähnliche Fälle ist doch ein solcher Fehler ganz unerträglich, und selbst die Hälfte davon, also $\frac{1}{100}$ des Gesamtbetrages, entschieden viel zu hoch. Man vergleiche nun damit die Genauigkeit der nitrometrischen Methode, deren Genauigkeitsgrenze nur durch die Ablesungsfehler der eingetheilten Röhren bedingt wird, unter der selbstverständlichen Voraussetzung, dass die Röhren richtig calibrirt sind, was doch auch für die Büretten bei Ulsch ebenso nöthig ist. Die Ablesungsfehler betragen aber beim Nitrometer höchstens wieder 0,05 cc, und wenn wir auch, wie billig, einen ebensolchen Fehler im Reductionsrohre des Gasvolumeters annehmen, so kommen wir doch auch nur auf 0,1 cc, welcher Fehler aber hier nicht wie bei Ulsch, auf 5 cc, sondern je nach der Grösse des Gasmessrohres auf 50, 100 oder (bei den Kugel-Nitrometern) auf 150 cc zu vertheilen ist, also die 10 bis 20 bis 30 fache Genauigkeit des Verfahrens von Ulsch ermöglicht. Dass diese Genauigkeit aber nicht nur auf dem Papiere steht, erweisen nicht nur Hunderte von Übungsanalysen meiner Schüler, sondern zeigen wieder die bei gegenwärtiger Gelegenheit angestellten Analysen des Natriumnitrits von Herrn H. Landolt. Er bediente sich dabei eines Gasvolumeters mit besonderem Zersetzungsgefäss, ganz wie es d. Z. 1891 S. 141 Fig. 46 abgebildet ist. Da das von ihm benutzte Instrument nur 50 cc fasste, so musste er die Menge der Substanz danach einrichten und bekam umstehende Resultate.

Die Abweichungen vom Mittel betragen also höchstens 0,023 Proc., oder ein Tauendstel des Gesamtgehaltes an Stickstoff

Angewendetes Natriumnitrit g	Stickoxyd cc	Stickstoff g	Procente Stickstoff
0,1557	49,60	0,03110	19,97
0,1461	46,60	0,02922	20,00
0,1451	46,30	0,02903	20,01
			19,993

— ein Resultat, wie es von keiner anderen Methode übertroffen und sicher von wenig anderen erreicht wird. Da nun meine Methode zugleich eine der kürzesten ist, so sehe ich nicht ein, warum man sie zum Vortheil derjenigen von Ulsch aus den agrikulturchemischen Laboratorien ausschliessen solle.

Die Theorie des Sämischtprocesses.

Von

Dr. W. Fahrion.

Obgleich meine diesbez. Versuche (vgl. S. 172 d. Z.) noch nicht abgeschlossen sind, sehe ich mich durch einen in „Der Gerber“ No. 409 erschienenen Artikel: Ein Wink für die Degrasuntersuchung von W. Eitner, genehmigt. Weiteres darüber zu veröffentlichen. Indem ich mich darauf beschränke, die Einwände zu widerlegen, welche Eitner gegen die Oxydationstheorie vorbringt, will ich nur beiläufig bemerken, dass diese Theorie, d. h. die Annahme einer Oxydation des Thrans bei der Sämischtgerbung, schon alt ist und durch meine Versuche nur bestätigt wurde. Ausserdem bin ich auch heute noch nicht der einzige, der hierin die Ansichten Eitner's nicht theilt; so bemerkt z. B. R. Jahoda (S. 326 d. Z.), die von W. Eitner ausgesprochene Ansicht, dass der „Degasbildner“ aus Thran durch Berührung mit der Haut entstehe, entbehre jeder wissenschaftlichen Begründung.

Zunächst findet Eitner den „Degasbildner“ stets stickstoffhaltig, auch wenn er vor seiner Abscheidung aus dem Degras letzteren nach meinen Angaben durch Ausschütteln mit Äther und Wasser reinigt. Ich darf in dieser Beziehung wohl auf meine Abhandlung: Über einen im Thran vorkommenden, angeblich stickstoffhaltigen Körper (S. 446 d. Z.) verweisen. Den Misserfolg kann ich mir nur dadurch erklären, dass das Ausschütteln nicht oft genug vorgenommen und dass der ätherischen Lösung nicht die Zeit zur völligen Klärung gelassen wurde. Unmittelbar nach dem Ausschütteln ist dieselbe durch feine stickstoffhaltige Flocken stark getrübt, welche sich nur ausserordentlich langsam absetzen und auch

theilweise durch's Filter gehen, so dass man in diesem Fall wohl noch eine qualitative Reaction auf Stickstoff bekommen kann. Die Menge desselben kann aber unter keinen Umständen von Bedeutung sein. Leider hat Eitner keine quantitativen Zahlen angegeben.

Während ferner F. Simand zugibt, dass der „Degasbildner“ in Äther etwas löslich ist, erklärt ihn Eitner für vollständig unlöslich in Äther. Diese Behauptung ist mir unverständlich, denn um ihre Unrichtigkeit einzusehen, braucht man nur aus einem ganz beliebigen Thran oder Degas die betreffende Substanz das eine Mal mit Petroläther, das andere Mal mit Schwefeläther abzuscheiden (am besten nach der von mir für die Bestimmung der Oxysäuren im Leinölfirniß angegebenen Methode (S. 540 d. Z.). Man wird stets eine sehr bedeutende Differenz erhalten, welche doch nur durch einen Körper bedingt sein kann, der in Petroläther unlöslich, in Äther dagegen löslich ist. So lange die Constitution der im Thran vorkommenden ungesättigten Fettsäuren nicht vollständig aufgeklärt ist, nenne ich die mit Petroläther abgeschiedene Substanz Gesammtoxy säuren, die mit Schwefeläther abgeschiedene die feste und die Differenz beider, die in Äther lösliche, die flüssige Oxysäure. Nachstehend seien einige Bestimmungen dieser Substanzen in Thran- und Degrassorten angegeben, welche sämmtlich doppelt ausgeführt sind.

	Gesamt- Oxysäuren Proc.	Feste Oxysäure Proc.	Demnach von den Gesamt- oxysäuren in Äther löslich Proc.
Heller Fischthran . . .	0,74	0,31	58,1
Dampfmedicinalthran . . .	3,24	0,80	75,3
Sehr alter Robbenthran . . .	4,21	1,70	59,6
Dorschleberthran . . .	0,98	0,19	80,6
Sämisich-Moëllon daraus (wasserfrei)	15,09	4,72	68,7
Thunfischthran . . .	2,26	0,59	73,9
Sämisich-Moëllon daraus (wasserfrei)	12,06	3,86	68,0

Aus obigen Zahlen ergibt sich, dass, wie dies auch zu erwarten ist, das Verhältniss der flüssigen zur festen Oxysäure in verschiedenen Thranen verschieden ist und sich auch bei der weiteren Oxydation in ein und demselben Thran ändert. Kein Zweifel dürfte aber mehr daran sein, dass man, wie ich schon in meiner ersten Abhandlung erwähnte, zu niedrige Zahlen erhält, wenn man nach dem Vorschlag Simand's (Der Gerber No. 391) den „Degasbildner“ statt mit Petroläther mit Schwefeläther abscheidet.