

mansky, ebenda **65**, 178 [1933]. — (12) *A. Werner*, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie, 5. Aufl. 1923. — (13a) *W. Herz* u. *E. Lorentz*, Z. physik. Chem. (A) **140**, 406 [1929]. — (13b) *W. A. Roth* u. *I. Meyer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 35 [1933]. — (14) Eigene, noch unveröffentlichte Messungen. — (15) *L. Ebert* u. *E. Waldschmidt*, Z. physik. Chem., Bodensteinfestband S. 101, [1935]. — (16) *L. Ebert*, diese Ztschr. **47**, 305 [1934]; *R. Büll* u. *O. Zwecker*, Chemiker-Ztg. **58**, 801 [1934]. — (17) *G. F. Hüttig* u. *K. Toischer*, Kolloidchem.-Beih. **31**, 364 [1930]. — (18) Von *Willstätter* wurde zur Entwässerung fester Stoffe Aceton und von *Biltz* flüssiges Ammoniak verwendet; vgl.: *R. Willstätter* u. *H. Kraut*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1082 [1924]; *W. Biltz* u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **172**, 273, 292 [1928]; *E. Gruner* u. *E. Hirsch*, ebenda **204**, 321 [1932]. — (19) *P. C. F. Frowein*, Z. physik. Chem. **1**, 10 [1887]; *H. Schottky*, ebenda **64**, 434 [1908]. — (20) *J. Johnston*, ebenda **62**, 330 [1908]. — (21)

G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **114**, 161 [1920]. — (22) Einzelheiten im Lehrbuch von *K. Jellinek*, Bd. 3, S. 162 ff. — (23) *W. Biltz*, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 274 [1928]. — (24) *A. Makowiecki*, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 752 [1907]. — (25) Eine aus diesen Werten abgeleitete Kurve findet sich auf S. 12 der im Institut für Physikalische und Elektrochemie der T. H. Karlsruhe unter Leitung von Prof. *Ebert* angefertigten Diplomarbeit von *E. Zilly*, 1935. — (26) *R. Büll*, Z. Ver. dtsch. Ing. **79**, 133 [1935]. — (27) *L. Ebert*, diese Ztschr. **47**, 315 [1934]. — (28) *H. W. Foote* u. *S. R. Scholes*, J. Amer. chem. Soc. **33**, 1309 [1911]. — (29) *L. Sieg*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 283 [1932]. — (30) *Ch. Slonim*, ebenda **36**, 450 [1930]; *R. Fricke* u. *H. Severin*, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 287 [1932]; *G. F. Hüttig* u. *F. Kölbl*, ebenda **214**, 300 [1933]. — (31) *G. F. Hüttig*, Kolloid-Z. **58**, 47 [1932]. — (32) *Debray* u. *Lescoeur*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **103**, 1260. [A. 5.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure.

Von Dr. PH. OSSWALD.

(Eingeg. 30. Januar 1936.)

Mitteilung aus dem Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Frankfurt a. M.-Höchst.

Nicht allein beim Kammerprozeß, sondern auch bei Abfallschwefelsäuren verschiedener Herkunft muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß Spuren von Salpetersäure der Schwefelsäure beigemengt sind. Bei den heutigen hohen Anforderungen an die Reinheit der technischen anorganischen Produkte ist ein einfaches und sicheres Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure in Mengen bis herab zu 1 mg je 100 cm³ Schwefelsäure von grundlegender Bedeutung.

Die bekannten Verfahren genügen nicht den Anforderungen. Das Nitrometer nach *Lunge* gibt keinen Ausschlag, weil das NO in den hier in Frage stehenden geringen Mengen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst bleibt. Die Verfahren mit *Brucin* oder *Diphenylamin* versagen bei technischen Säuren, weil die zugehörigen Färbungen auch durch andere oxydierende Verunreinigungen, wie z. B. durch die stets in kleiner Menge vorhandenen Eisensalze, hervorgerufen werden.

Es ist nun gelungen, den bekannten qualitativen Nachweis von Salpetersäure mit Hilfe von Ferrosulfatlösung so zu gestalten, daß man in einer kurz auszuführenden Reaktion die Salpetersäure quantitativ erfassen kann. Zunächst erscheint ja die Ferrosulfatreaktion zur quantitativen Auswertung denkbar ungeeignet: Sie wird in üblicher Weise ausgeführt, indem man Ferrosulfatlösung über die salpetersäurehaltige Schwefelsäure schichtet und dabei im positiven Fall einen braunen Ring erzeugt. Man erhält dabei also eine inhomogene Lösung, die colorimetrisch nicht auszuwerten ist. Dazu kommt noch, daß bei Salpetersäure das Entstehen der braunen NO-Anlagerungsverbindung eine beträchtliche Zeit erfordert. Die Zeit kann nun zwar durch Erwärmen bequem verkürzt werden, aber dabei läuft man zum mindesten bei den verdünnten Säuren Gefahr, daß Nitrose verlorenght. Bei Säuren über 70% ist nun diese Gefahr nicht vorhanden, da die Nitrosen in starker Schwefelsäure sehr fest zurückgehalten werden, doch macht sich bei starken Säuren ein anderer Übelstand bemerkbar: Ferrosulfat ist in kalter, starker Schwefelsäure schwer löslich, und seine geringe aktive Menge reicht nicht mehr aus zur Erfüllung der beiden gestellten Aufgaben: 1. die HNO₃ bis zu NO zu reduzieren und 2. eine gewisse Reaktionsmasse zur Herstellung der Anlagerungsverbindung zur Verfügung zu stellen.

Sehr interessant ist in dieser Beziehung eine Beobachtung, die man hin und wieder im technischen Betriebe

machen kann. Technische Schwefelsäure enthält bekanntlich immer kleine Mengen von Eisen. Diese zeigen neben kleinem Salpetersäuregehalt auch bei sehr langer Einwirkung keinerlei Reaktion an, wenn man die Säure in Glasflaschen aufbewahrt. Wenn man aber solche Eisensalze und Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure mehrere Tage unberührt in verbleiten Gefäßen stehenläßt, so färbt sie sich tiefbraun. Diese Färbung ist zu erklären mit dem Auftreten der Ferrosulfat-NO-Anlagerungsverbindung, das in diesem Fall gelingt, weil das Material der Gefäßwand die Aufgabe der Reduktion von HNO₃ zu NO übernommen hat, wobei die Reduktion wahrscheinlich durch gebildetes SO₂ von der Wand in die Flüssigkeit übertragen wurde. Die günstige reduzierende Wirkung von gelöstem SO₂ auf die Salpetersäureanteile kann, wie wir gefunden haben, in bequemer Weise benutzt werden, um die Salpetersäure quantitativ und colorimetrisch zu erfassen, indem man dem SO₂ die Aufgabe der Reduktion von HNO₃ zu NO überträgt und das Ferrosulfat nur als Farbträger für die colorimetrische Messung verwendet.

Die Messung gelingt am besten in 65–70%iger Schwefelsäure. Bei dieser Konzentration hat das Ferrosulfat noch eine gewisse Löslichkeit, andererseits ist das NO noch so fest gebunden, daß man auch bei kurzem Erwärmen auf 100° noch keine Verluste zu befürchten braucht. Man füllt in ein zylindrisches Gefäß, das zur Beobachtung einen flachen Boden hat, 50 cm³ der zu untersuchenden Säure. Dann fügt man 2 cm³ einer Ferrosulfat-Bisulfat-Lösung hinzu, die nach folgender Vorschrift bereitet wurde: 25 cm³ technische Bisulfatlösung von 38° Bé werden mit einer 10%igen Lösung von FeSO₄·7 aq auf 250 cm³ aufgefüllt. Nun mischt man durch unter Verwendung eines aufgepreßten, sauberen Gummistopfens, erhitzt im Wasserbad 2 min auf 100°, kühlt im fließenden Wasser auf Raumtemperatur und vergleicht mit den ähnlich hergestellten Testproben von bekanntem HNO₃-Gehalt. Die Testproben halten sich beliebig lange, sofern sie verschlossen gehalten werden. Es wird z. B. eine Meßreihe mit 0, 0,5, 1,0, 2, 5 und 10 mg HNO₃ in 100 cm³ Schwefelsäure vorrätig gehalten. Stärkere Schwefelsäure wird zuvor mit Wasser auf etwa 70% verdünnt. Bei stärkerem Gehalt an Salpetersäure verdünnt man mit HNO₃-freier 70%iger Schwefelsäure, bis man in den angegebenen Bereich der Farbmessung hineinkommt. Etwaige Trübungen werden dadurch kompensiert, daß

man die gleich trübe Säure zum Ansetzen der Testproben verwendet, nachdem man sie zuvor HNO_3 -frei gemacht hat.

Das Verfahren läßt sich auch über das Schwefelsäuregebiet hinaus verallgemeinern auf andere Fälle, in denen kleine Mengen von Salpetersäure oder Stickoxyden in technischen Substanzen bestimmt werden sollen. Dabei kommen nun z. T. Abweichungen in der Farbtiefe gegenüber den nach obiger Vorschrift hergestellten Vergleichsproben vor, besonders bei Gegenwart von Salzsäure oder Chloriden. Zweckmäßig fügt man deshalb zu den jeweiligen Vergleichs-

proben auch die betreffende technische Substanz hinzu, deren HNO_3 -Gehalt erfaßt werden soll. So ist es leicht möglich, einige Milligramm Nitrat im technischen Salmiak oder im Abfallkochsalz des Kalisalpeterkonversionsbetriebes nachzuweisen. Dazu wägt man z. B. 0,2 bis 1 g technischen Salmiak ab, löst in wenig Wasser, fügt 2 cm³ Eisenbisulfatlösung hinzu und läßt dann langsam 20 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zulaufen. Die Lösung wird heiß, es entweicht HCl. Nach etwa 2 min wird abgekühlt und mit den auf gleiche Weise hergestellten Proben von bekanntem Salpetergehalt verglichen. [A. 12.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

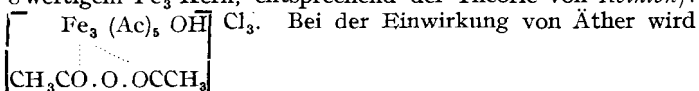
Sitzung am 23. Januar 1936 in der Technischen Hochschule.

Vorsitzender G. Scheibe, später O. Hönigschmid.

Etwa 50 Teilnehmer.

H. Funk: „Über die Einwirkung von wasserfreiem Eisen-III-Chlorid auf wasserfreie Essigsäure und Ameisensäure.“

Die bisherigen Untersuchungen der Einwirkung von Eisessig auf wasserfreies FeCl_3 von Rosenheim, Benrath und Weinland ergaben Reaktionsprodukte verschiedener Zusammensetzung, die neben Kristalleisessig einen unerwarteten Gehalt an Kristallwasser aufwiesen. Zur Klärung der Verhältnisse wurden die Versuche unter völligem Wasserausschluß wiederholt und ein Produkt der durch mehrere Analysen belegten Zusammensetzung $[\text{Fe}_3(\text{Ac})_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ erhalten. Der Kristalleisessig haftet ziemlich fest, läßt sich jedoch durch organische Lösungsmittel (Äther, Alkohole, Aceton und Dioxan) verdrängen. Hierbei wird, mit Ausnahme von Äther, auch bei völligem Ausschluß von Wasser ein Acetat-Rest gegen OH ausgetauscht. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde die zunächst noch nicht beweisbare Möglichkeit diskutiert, daß vielleicht die OH-Gruppe im Komplex schon vorgebildet und der außenstehende Kristalleisessig innerkomplex als Anhydrid gebunden ist, etwa im Sinne folgender Formel (mit koordinativ 8wertigem Fe_3 -Kern, entsprechend der Theorie von Reihlen):



dann Eisessig, sonst Essigsäureanhydrid abgespalten. — Bei der Einwirkung wasserfreier Ameisensäure auf FeCl_3 entsteht ein Komplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{HCOO})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, der aus Analogiegründen ebenfalls als trimolekular und infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser als nicht dissoziiert anzusehen ist. Das Kristallwasser entsteht durch Zersetzung von Ameisensäure durch die frei werdende Salzsäure. Die äquivalente Menge CO konnte nachgewiesen werden.

P. Hölemann: „Über die Refraktion des atomaren Jods.“

Es ist anzunehmen, daß sich die Molekularrefraktion der homöopolaren Verbindungen in erster Näherung additiv aus den Atomrefraktionen der freien Elemente zusammensetzt. Da die zur Nachprüfung dieser Beziehung erforderliche Atomrefraktion negativer Elemente noch in keinem Fall bekannt ist, wurde zunächst das am leichtesten zugängliche atomare Jod untersucht. Die zur interferometrischen Bestimmung des Brechungsindex verwandte Apparatur bestand im wesentlichen aus einem mit wechselnden Mengen Joddampf beschickten Quarzrohr, das in einem elektrischen Ofen bis 1000° erhitzt werden konnte. (Temperaturschwankung innerhalb des Ofens $\pm 5^\circ$.) Die Gasdichte wurde nachträglich durch potentiometrische Titration des Jods ermittelt, wobei Absorptionseffekte durch Anwendung mehrerer Gefäße mit verschieden großer Oberfläche eliminiert werden konnten. Die bei verschiedenen Drucken und Temperaturen erhaltenen Refraktionswerte setzen sich aus denen des molekularen und atomaren Jods zusammen und wurden auf den temperatur- und dichteunabhängigen Wert des letzteren extrapoliert. Die so ermittelte

Atomrefraktion des Jods beträgt für $\lambda = 6563 \text{ \AA}$ 13,4, nach Extrapolation auf $\lambda = \infty$ $12,4 \pm 0,3$. — Die mit diesem Wert durchgeführten Berechnungen und Vergleiche ergaben: 1. Die Atomrefraktion zeigt in der Reihe J, X, Cs beim Xenon ein deutliches Minimum. 2. Die Reaktion $J + \Theta = J'$ und $\text{Cs}^+ + \Theta = \text{Cs}$ ist mit einer Steigerung der Atomrefraktion verbunden, die bei der ersten Reaktion (Bildung einer Edelgaschale) bedeutend kleiner ist als bei der zweiten. 3. Die aus organischen Verbindungen berechnete Bindungsrefraktion des Jods (13,8) stimmt annähernd mit dem gefundenen Wert überein. 4. Der Vergleich der aus den Ionen- und Atomrefraktionen berechneten mit den gefundenen Molekularrefraktionen ergibt für KJ erwartungsgemäß eindeutigen Aufbau aus Ionen, für HgJ_2 eine Zwischenstellung zwischen Ionen- und Atombindung und für HJ eine homöopolare Bindung.

Verein der Freunde des K. W. I. für Silikatforschung.

Wissenschaftliche Tagung am 13. Januar im Harnackhaus, Berlin-Dahlem.

F. Weidert und K. Rosenhauer, Berlin: „Über die spektrale Absorption von Neodymgläsern.“

In einer früheren Arbeit¹⁾ des erstgenannten Vortr. über Didymgläser wurde gezeigt, daß deren Absorptionsspektrum von der Zusammensetzung des Grundglases stark abhängt und der Gedanke ausgesprochen, daß färbende glasbildende Oxyde als Indikatoren zur Erforschung von Konstitutionsfragen des Glases benutzt werden können. Dementsprechend wurde eine große Anzahl verschieden zusammengesetzter Versuchsgläser erschmolzen, denen als Indicator reines Neodymoxyd zugesetzt wurde, weil dieses im sichtbaren Gebiet eine große Anzahl sehr schmaler und charakteristischer Absorptionsbanden besitzt, die zum Studium solcher Fragen ganz besonders geeignet erscheinen.

Die spektralen Durchlässigkeitsmessungen wurden an der im Orange gelegenen Gruppe sehr intensiver Absorptionsbanden durchgeführt. Es wurde eine Beleuchtungsapparatur entwickelt, mittels der auch bei schlierigen Gläsern einwandfreie Messungen der sehr detailreichen Absorptionsbanden bei großer spektraler Reinheit ausgeführt werden können.

Die Feinstruktur einer Absorptionsbande kann als Maß für die Stärke der Störung angesehen werden, der das Farbzentrum durch das umgebende Glas als Lösungsmittel ausgesetzt ist. Die spezifische Wirkung der einzelnen glasbildenden Oxyde konnte auf Grund der Solvationstheorie (Weyl) gedeutet werden.

Geht man von einem Kieselsäureglas aus und setzt steigende Mengen Alkalien zu, so wird die Bande verwaschener. Die Alkalien unterscheiden sich untereinander derart, daß mit steigendem Ionenradius die Störungswirkung geringer wird. Kalium- und Rubidiumgläser geben daher die strukturreichsten Spektren. Lithiumgläser zeigen verwaschene Absorptionsbanden. Natrongläser nehmen eine entsprechende Mittelstellung ein. Führt man in ein Kalisilicatglas mit Neodym vergleichbare Mengen verschiedener Erdalkalien ein, so zeigt sich die gleiche Gesetzmäßigkeit; die Struktur der Neodymbande nimmt zu in der Reihenfolge von MgO zu BaO über die verschiedenen Zwischenwerte.

Es scheint ein Zusammenhang zu bestehen zwischen der Stabilität des Glases und der Schärfe der Absorptionsbande.

¹⁾ Z. wissenschaftl. Photographie 21, 254 [1922].