

- 12) Quelle (noch nicht gefasst) rechter Hand an der Strasse gegen Rechenfels zu von Unterlenzkirch her (Gneiss), 8. August 1871 0,0022 Grm.

Für die oben aufgezählten Bach-, Fluss- und Seewasser ergibt sich der Minimalgehalt eines Liters an Salpetersäure (N^2O^5) zu 0,0003 Grm., der Maximalgehalt zu 0,0155 Grm.

Für die Quellwasser des Wiesenthals und Schwarzwaldes zu 0,0006 und 0,013 Grm.

Für die Quellwasser im Canton Baselland zu 0,0007 und 0,0101 Grm.

Für diejenigen im Canton Solothurn zu 0,0002 und 0,006 Grm.

Auch hieraus ergibt sich wiederum der bedeutende Unterschied zwischen dem Salpetersäure-, resp. Nitratgehalte der Bach-, Fluss- und Seewasser, namentlich aber reiner Quellwasser einerseits und des städtischen inficirten Grundwassers andererseits. Für die reinen Quellwasser ergab sich als Minimalgehalt an N^2O^5 0,0002 Grm., als Maximalgehalt 0,013 Grm., fast die Hälfte weniger als der Minimalgehalt z. B. des Grundwassers Grossbasels.

Mittheilungen

Von

Heinrich Struve.

I. Zur Darstellung der Hyperoxyde des Baryums, Strontiums und des Calciums.

Wie bekannt wird gewöhnlich das Baryumhyperoxyd durch anhaltendes Glühen von Baryumoxyd in einer Atmosphäre von gereinigter Luft oder noch besser von Sauerstoff erhalten. Hierbei absorbiert das Oxyd Sauerstoff und geht in Hyperoxyd über. Das Baryumoxyd wird hierzu entweder durch Glühen von salpetersaurem Baryt oder von kohlenensaurem Baryt mit Kohle gewonnen. Sind diese Substanzen nicht chemisch rein, so muss das Oxyd und später das Hyperoxyd mit den fremden Beimischungen verunreinigt sein, die diese enthielten.

So wurde mir vor 2 Jahren aus St. Petersburg ein Baryumhyperoxyd zugeschiedt, das neben Spuren von Kieselsäure und Baryumnitrit nicht weniger als 4% Chlorbaryum enthielt. Ich muss hierauf aufmerksam machen, da eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, aus einem so verun-

reinigten Baryumhyperoxyd dargestellt, bei Reactionsversuchen zu falschen Erscheinungen und Schlüssen führen kann. Die Reinigung eines solchen Baryumhyperoxyds vorzunehmen, ist eine überaus umständliche Arbeit und schliesslich erhält man doch kein reines Hyperoxyd. Aus diesem Grunde war mir die Beobachtung sehr erwünscht, dass man sich aus dem kohlen-sauren Baryt unmittelbar mit Leichtigkeit eine so grosse Quantität von Hyperoxyd darstellen kann, dass man damit nicht nur alle Reactionen prüfen kann, sondern aus der man auch durch Behandlung mit Kohlen-säure und Wasser eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd in genügender Menge zu erhalten vermag.

Diese Erfahrung spricht freilich gegen die Thatsache, *) dass der kohlen-saure Baryt beim Rothglühen unveränderlich ist und erst im heftigsten Gebläsefeuer die Kohlensäure verliert. Hierauf gestützt wird auch in einzelnen Fällen der Baryt aus Lösungen als kohlen-saurer Baryt niedergeschlagen und nach dem Glühen gewogen. Bei diesen Bestimmungen soll man freilich immer etwas zu wenig Baryt finden, was man sich durch die Auflöslichkeit des kohlen-sauren Baryts in Wasser erklärte.

Als Beleg für die Bildung des Baryumhyperoxyds aus dem kohlen-sauren Baryt diene folgender Versuch.

Kohlen-saurer Baryt, niedergeschlagen aus einer recht verdünnten Lösung von reinem Chlorbaryum mit kohlen-saurem Ammon, wurde aufs sorgfältigste ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Dieses blendend weisse Pulver löste sich vollständig in Essigsäure auf und in der Lösung waren Spuren von Chlor nicht nachzuweisen. 0,760 Grm. dieses Salzes wurden in einem Platintiegel so erhitzt, dass der Boden des Tiegels nur schwach geröthet war. Nach dem Erkalten des Tiegels zeigte sich durch Wägung eine Gewichtsabnahme von 0,002 Grm. Dabei hatte der Rückstand eine schwach gelbliche Färbung angenommen, und als eine kleine Probe desselben in bekannter Weise mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Essigsäure geprüft wurde, so trat augenblicklich eine starke Bläung der Stärkelösung ein.

Der Gegenversuch mit dem ungeglühten kohlen-sauren Baryt gab durchaus keine Reaction.

Der Rückstand des geglühten kohlen-sauren Baryts wurde jetzt einer schwachen Rothglühhitze während längerer Zeit ausgesetzt und zwar bei

*) R. Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse. 5. Aufl. 1870, Seite 130 u. 196.

geöffnetem Deckel, damit die Luft recht freien Zutritt hatte, wie man es herrichtet, wenn man einen kohlehaltigen Niederschlag ausglüht. Schliesslich wurde der Tiegel über Schwefelsäure abgekühlt und durch Wägung ergab sich, dass 0,748 Grm. kohlensaurer Baryt 0,030 Grm. an Gewicht verloren hatten. Der erhaltene Rückstand hatte eine stärkere gelbliche Färbung angenommen und gab bei obiger Prüfung die stärkste Reaction.

Behandelte man diesen Rückstand mit Wasser und Kohlensäure in bekannter Weise zur Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd, so erhielt man eine Lösung, die mit Jodkalium und Chloroform geschüttelt, sehr bald die deutliche Jodreaction gab.

Der nach der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure bleibende unbedeutende Rückstand gab nach dem Auswaschen und nach dem Trocknen immer noch die deutlichsten Reactionen auf Baryumhyperoxyd. Eine ähnliche Erscheinung hat auch Schönbein*) bei der Gewinnung des Wasserstoffhyperoxyds aus dem Baryumhyperoxyd mit Kieselfluorwasserstoffsäure beobachtet.

Gestützt auf diese Bildung des Baryumhyperoxyds möchte ich die Hauptursache, warum man bei der Bestimmung des Baryts als kohlensaurer Baryt immer etwas zu wenig findet, in der Bildung des Hyperoxyds suchen.

Mit dem kohlensauren Strontian kann man dieselben Erscheinungen erhalten, nur schwächer und dabei nimmt der geglühte kohlensaure Strontian keine gelbliche Färbung an. Bei sehr gesteigerter Temperatur zerfällt das Hyperoxyd wieder.

Dieselbe Erscheinung lässt sich auch am kohlensauren Kalk beobachten, nur ist es Bedingung, dass derselbe durchaus frei von Spuren von Eisenoxyd sein muss. Am Besten erhält man diese Bildung des Hyperoxyds unter Anwendung von oxalsaurem Kalk. Glüht man denselben zuerst unter Zutritt der Luft, bis er vollkommen weiss erscheint, so erhält man bei der Prüfung desselben mit Jodkaliumstärke und Essigsäure durchaus keine Reaction. Wenn man aber diesen Rückstand eine Zeit hindurch einer sehr gelinden Hitze im Platintiegel aussetzt, so gibt derselbe nach dem Erkalten die deutlichste Reaction. Steigert man dann die Temperatur und lässt erkalten, so gibt der Rückstand wieder keine Reaction. Wir sehen somit, dass man bei niedriger Temperatur die Bildung des Hyperoxyds hervorrufen und durch Steigerung der Hitze das gebildete Calciumhyperoxyd wieder vernichten kann.

*) J. f. pract. Chem. 1860, Bd. 20, S. 257.

Bei welcher Temperatur die Bildung des Calciumhyperoxyds erfolgt und das gebildete sich wieder zersetzt, ist von mir nicht weiter untersucht worden.

Aus diesem Auftreten des Calciumhyperoxyds glaubte ich folgern zu können, dass sich unter günstigen Umständen bei der Darstellung von reinem Aetzkalk im Grossen auch das Hyperoxyd bilden müsste, da alle Bedingungen dazu gegeben sind. Meine Vermuthung hat sich auch vollständig bestätigt und zwar an einem reinen Aetzkalk, den ich von Gehe & Comp. in Dresden bezogen hatte. Mit Magnesia habe ich verschiedene Versuche in derselben Richtung ausgeführt, allein die Bildung des Hyperoxyds nachzuweisen ist mir nicht gelungen. Dafür zeigte sich aber, dass alle Magnesia alba oder usta nachweisbare Spuren von salpetriger Säure oder richtiger Ammonnitrit enthalten, die man in der Lösung nach der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure in bekannter Weise nachweisen kann.

II. Beitrag zur Bestimmung der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und des Wasserstoffhyperoxyds mit einer Indigolösung.

Im weiteren Verlauf meiner Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak in verschiedenen atmosphärischen Flüssigkeiten, war mir die quantitative Bestimmung dieser Körper von besonderer Wichtigkeit. Daher war es selbstverständlich, dass ich den interessanten Mittheilungen des Prof. Goppelsröder und des Dr. H. Trommsdorff mit grösstem Interesse folgte. Hierbei erschien es mir auffallend, dass beide Männer in einem überaus wichtigen Punkte zu verschiedener Ansicht gekommen sind. Dieses bezieht sich nämlich auf die salpetrige Säure. Prof. Goppelsröder erkennt den Einfluss der Gegenwart der salpetrigen Säure bei der Bestimmung der Salpetersäure an und zwar gestützt auf eine Reactionsangabe von Schönbein, sich vorbehaltend genauere Versuche noch anzustellen. Dr. Hugo Trommsdorff dagegen negirt den Einfluss der salpetrigen Säure und zwar sich stützend auf einige Versuche mit salpetrigsaurem Silberoxyd.

Da ich mir schon vor Jahr und Tag eine Auflösung von Ammonnitrit durch Zerlegung von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Chlorammonium bereitet hatte, so war es mir eine Leichtigkeit einige Versuche zur Entscheidung dieser sich widersprechenden Angaben auszuführen, die ich im Folgenden mittheilen will.

Gehe ich zu den einzelnen Versuchen über, so muss ich zuerst hervorheben, dass 100 CC. der Salpeterlösung einem Gehalte von 0,00549 Grm. Salpetersäure entsprachen und dass 100 CC. der Ammonnitritlösung 0,00166 salpetrige Säure, bestimmt durch Titrirung mit einer Kaliumpermanganatlösung, enthielten.

Zur Indigolösung benutzte ich einen Indigocarmin, bezogen von Gehe & Comp. in Dresden. Er löste sich leicht in Wasser mit einer schön blauen Farbe, zeigte eine schwache alkalische Reaction und hielt sich hinreichend lange ohne besondere Veränderungen.

Bei der Ausführung der Versuche wurde in der Weise verfahren, dass zuerst mit jeder zu prüfenden Flüssigkeit ein Vorversuch ausgeführt wurde, der nur einen annähernden Werth gab. Dieses erreichte ich dadurch, dass zu den abgemessenen 10 oder 20 CC. Flüssigkeit 50 CC. Schwefelsäure hinzugefügt und darauf so rasch als möglich von der Indigolösung hinzugegeben wurde, bis unter Umschütteln und unter Erwärmung mit einer Spirituslampe die Flüssigkeit eine schwach bläuliche Färbung behielt, die selbst nach einigen Minuten nicht verschwand. Die Anzahl der verbrauchten CC. Indigolösung diente nun als Ausgangspunkt zum eigentlichen Versuch, den ich entweder nach der von Goppelsröder angegebenen Vorschrift ausführte oder in folgender Weise:

In den Kolben wurden zuerst die abgemessenen CC. der zu prüfenden Flüssigkeit gegeben, dann die Schwefelsäure so hinzufliessen lassen, dass sie sich in bekannter Weise unter der Lösung ausbreitete ohne grosse Temperaturerhöhung zu verursachen. Darauf wurde die Indigolösung hinzugegeben und erst nachdem die durch den Vorversuch bestimmte Anzahl von CC. hineingeflossen war, wurde der Inhalt des Kolbens gemischt. Es erfolgte eine rasche Reaction, die Lösung entfärbte sich und jetzt musste mit der Indigolösung nachtitrirt werden bis zum Eintritt der blauen Färbung.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln ergab sich, dass 20 CC. Salpeterlösung, die im Vorversuch 17,3 CC. Indigolösung verlangten, in 3 Versuchen:

22,0 CC.

24,5 >

21,4 >

Mittel 22,95 CC. Indigolösung entfärbten.

Bei Anwendung von 10 CC. Salpeterlösung waren erforderlich:

12,5 CC.

11,5 »

Mittel 12,0 CC. Indigolösung.

20 CC. der Ammonnitritlösung entfärbten im Vorversuch 10,5 CC. Indigolösung. Bei der Nachtitrirung waren erforderlich:

15,5 CC.

15,3 »

15,2 »

Mittel 15,3 CC., die einem Gehalte von 0,000733 Salpetersäure oder von 0,000515 salpetriger Säure entsprachen. Nach dieser Bestimmung enthielten 100 CC. Ammonnitritlösung 0,002575 salpetriger Säure, was um 0,000915 mehr ist, als nach der Titrirung mit der Chamäleonlösung.

Für diesen Unterschied lässt sich die Erklärung aufstellen, dass die Nitritlösung sich nach und nach höher oxydirt. Hierfür spricht auch der Umstand, dass der durch eine Permanganatlösung festgestellte Titer der Nitritlösung nach und nach ein geringerer wird. So waren in 100 CC. der Nitritlösung im Monat Juni 0,00224 salpetrige Säure, somit um 0,00058 mehr als im October. Diese Versuche beweisen auf's deutlichste, dass die salpetrige Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure einer Indigolösung gegenüber durchaus nicht indifferent ist.

Von besonderem Interesse war es Gemenge von Nitrat- und Nitritlösungen in ähnlicher Weise zu prüfen.

Hierbei ergab sich in 2 Versuchen, in welchen 10 CC. Kaliumnitrat und 10 CC. Ammonnitritlösung gemischt waren, dass im Vorversuch 13,9 CC. Indigolösung und im darauf folgenden Endversuch 17,8 CC. Indigolösung verbraucht wurden. Unter Zugrundelegung der früheren Versuche hätte verbraucht werden sollen:

für 10 CC. Kaliumnitrat . 11,47 12,00 CC.

» 10 » Ammonnitrit . 7,65 7,65 »

19,12 19,65 CC. Indigolösung.

Somit hat der unmittelbare Versuch etwas weniger ergeben, doch dieses darf nicht als entscheidend angesehen werden. Immerhin belegt aber dieser Versuch, dass bei einer Titrirung von Gemengen von Nitraten und Nitriten beide Oxydationsstufen des Stickstoffs zur vollständigen Wirkung kommen.

Schliesslich war es von Bedeutung auch das Wasserstoffhyperoxyd mit in den Kreis der Prüfungen zu ziehen.

Eine schwache Wasserstoffhyperoxyd-Lösung, bereitet durch Behandlung von BaO^2 mit Wasser und Kohlensäure, wurde hierzu benutzt. 100 CC. derselben enthielten nach einer Titrirung mit Kaliumpermanganat nur 0,000178 HO^2 .

Unter Benutzung von 20 CC. HO^2 lösung waren 0,5 CC. Indigolösung erforderlich, durch welche somit ein Gehalt von 0,0000356 HO^2 angezeigt wurde. Als darauf 10 CC. der Nitritlösung mit 20 CC. HO^2 lösung vermischt und nach den früheren Bestimmungen 8,2 CC. Indigolösung und dann 50 CC. Schwefelsäure hinzugegeben worden waren, so erfolgte nach dem Umschütteln noch vollständige Entfärbung, doch schon nach Zugabe von 0,2 CC. Indigolösung verschwand die blaue Färbung nicht mehr.

Wir sehen somit, dass auch in diesem Gemisch beide Verbindungen zur völligen Hervorbringung ihres Effectes gekommen waren.

Weiter verfolge ich diese interessanten Thatsachen nicht, muss aber noch erwähnen, dass gestützt auf diese Erfahrungen wir zu folgendem Schluss berechtigt sind.

Die von Prof. Goppelsröder mitgetheilten 91 quantitativen Bestimmungen der Salpetersäure in atmosphärischen Niederschlägen beziehen sich nicht allein auf die Salpetersäure, sondern auch auf die salpetrige Säure, ja in einigen Fällen vielleicht auch auf das Wasserstoffhyperoxyd.

Als Beleg für das Auftreten von grösseren Quantitäten von Ammonnitrit in den atmosphärischen Niederschlägen führe ich folgende Bestimmungen aus meinen Aufzeichnungen aus dem Jahre 1869 an.

Aus einer Reihe von Titrirungen von Schnee und Regenwasser mit einer Permanganatlösung ergab sich, dass in einem Liter Wasser im Maximum 0,00934 Grm. und im Minimum nur Spuren salpetriger Säure und Wasserstoffhyperoxyd enthalten waren. Nur in einem Versuch war es möglich, wenn auch nur annähernd das HO^2 und die salpetrige Säure zu bestimmen und hierbei ergab sich im Liter:

0,00115 salpetrige Säure und
0,00046 Wasserstoffhyperoxyd.

III. Die Benutzung einer Tanninlösung zur Abscheidung des Blutfarbstoffes aus Lösungen.

Im Januar dieses Jahres legte ich der Kaiserlichen caucasischen medicinischen Gesellschaft eine Arbeit «Vorschrift zur Untersuchung verdächtiger Flecke auf Blut und Samen» vor, die in den Schriften der Gesellschaft und als besondere Broschüre erschienen ist. Gegenwärtig bin ich mit einer Uebertragung dieser Schrift in meine Muttersprache beschäftigt, da aber bis zum Erscheinen derselben noch einige Monate vergehen können, so möchte ich in dieser Notiz auf die Benutzung einer Tanninlösung bei diesen Untersuchungen aufmerksam machen.

Setzt man zu einer Hämatin enthaltenden Flüssigkeit erst etwas Ammoniak oder Aetzkali, dann eine Tanninlösung und darauf Essigsäure bis zur deutlichen sauren Reaction, so erhält man einen dunkelgefärbten Niederschlag, der sich rasch aus der Flüssigkeit absetzt. Dieser Niederschlag, gerbsaures Hämatin, lässt sich auf einem Filter sammeln, auswaschen und nach dem Trocknen gibt er bei Behandlung mit Salmiak und Eisessigsäure in bekannter Weise die ausgezeichnetsten Häminkrystalle.

Mit dieser Reaction ist man im Stande die Gegenwart von Blut in Lösungen noch dann nachzuweisen, wenn alle anderen Reactionen schon versagen.

Um einen Begriff von der Empfindlichkeit dieser combinirten Reaction zu geben, erwähne ich, dass schon 20 CC. eines mit 0,023 % Blut versetzten Harnes hinreichen, um einen Niederschlag mit einer Tanninlösung zu geben, mit dem man viele Versuche auf Häminkrystalle anstellen kann. Man kann dann Spuren des noch feuchten Niederschlages auf einem Objectglase eintrocknen lassen und diesen Rückstand auf Häminkrystalle bearbeiten, am besten ohne Erwärmung.

Im Harn versagt diese Abscheidung des Hämatins erst wenn starke alkalische Fäulniss eingetreten ist.

In verschiedenen Fällen, wo ich pathologischen Harn auf das Vorkommen von Blutfarbstoff zu untersuchen hatte, konnte ich die soeben beschriebene Methode mit grösstem Vortheil anwenden. Selbst in solchen Fällen, wo es mir mit den gewöhnlichen Methoden nicht möglich war, die Gegenwart von Albumin im Harn nachzuweisen, da konnte ich mit Hülfe des Tanninniederschlages Häminkrystalle darstellen und somit die Gegenwart von Blutfarbstoff darlegen.

Diese Untersuchungen brachten es mit sich, dass ich die verschiedenen Methoden zum Nachweis von Albumin versuchen und vergleichen konnte und gestützt auf diese Versuche gebe ich jetzt der von Hoppe-Seyler*) vorgeschlagenen Methode den Vorzug. Nach dieser säuert man die zu prüfende Flüssigkeit mit Essigsäure an, setzt ein der Flüssigkeit gleiches Volum einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron hinzu und erhitzt nun bis zum Kochen, wobei sich auch die unbedeutendsten Spuren von Albumin abscheiden.

Ich breche aber hiermit diese Mittheilung ab, da ich die Tannin-Reaction in grösserer Ausführlichkeit in der oben angekündigten Schrift behandeln werde.

Tiflis, 1. December 1871.

Eine Vorsichtsmaassregel bei Phosphorsäurebestimmungen.

Von

Dr. L. Brunner.

Die Fällung der schwefelsauren Magnesialösung durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und die Verhinderung derselben durch Chlorammonium ist allbekannt; weniger beachtet dürfte jedoch das Verhalten einer solchen Magnesialösung in der Wärme sein; schon bei 60—70° scheidet eine auch mit sonst hinlänglicher Menge von Chlorammonium versetzte Lösung von schwefelsaurer Magnesia auf Zugabe von Ammoniak weisse Flocken von Magnesiahidrat ab. (Der Niederschlag enthält nach dem Auswaschen keine Schwefelsäure). Dieser Umstand kann leicht zu einer bedeutenden Fehlerquelle werden bei der gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode in den künstlichen Düngemitteln, wie Knochenmehl, Superphosphat, Guanó etc., wo die Phosphorsäure nach Entfernung des Eisens und Kalkes als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt wird. Im hiesigen Laboratorium z. B. wird in den meisten Fällen**) die Phosphorsäure in folgender Weise bestimmt: Die in Salz- oder Salpetersäure gelöste Asche, resp. der wässrige Auszug, wird nach etwaiger Theilung

*) Hoppe-Seyler, Handbuch der phys.-path. chem. Analyse. 3. Aufl. Berlin 1870. S. 193.

**) Wo grössere Quantitäten von Eisen diesem Verfahren entgegen stehen, wird die Methode nach Sonnenschein angewendet.