

	I. g per t	II. g per t	III. g per t
Ansiedeprobe . . . . .	240,0	277,0	252,0
Methode durch Rosten . . .	235,0	270,0	252,5
Sanders'sche Methode . . .	238,5	273,0	255,0

Wie zu erwarten war, giebt die beschriebene Methode mit den 2 andern gut übereinstimmende Resultate und kann sie deshalb, da sie schneller auszuführen ist, bestens empfohlen werden.

Chem. Laboratorium der Société an. métallurgique de Prayon.

## Ueber die Gehaltsbestimmung wässriger Flusssäurelösungen.

Von F. Winteler.

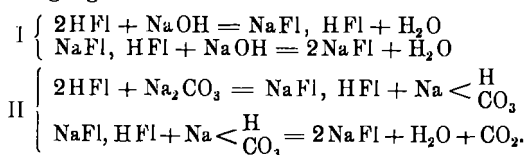
(Mittheilung aus dem Laboratorium von Prof. Dr. Dieffenbach, Darmstadt.)

In den letzten Jahren haben die Flusssäure und die aus dieser hergestellten Salze eine erhöhte technische Bedeutung, speciell auch durch ihre Verwendung in der angewandten Elektrochemie, erlangt. Die Schwierigkeiten des Transportes von Flusssäure in Verbindung mit der Nothwendigkeit, dieselbe möglichst billig zu erhalten, nöthigen viele elektrochemische Werke, sich die Flusssäure zur eigenen weiteren Verarbeitung selbst herzustellen. Es geschieht dies bekanntlich durch Destillation von Flussspath mit Schwefelsäure und Condensation der abziehenden Gase durch Wasser. So wird eine Säure von mehr oder weniger hohem Concentrationsgrade erhalten, welcher durch den Betriebschemiker ermittelt werden muss.

Versucht man nun den Gehalt dieser Lösungen an Flusssäure durch Titration zu bestimmen, so ergeben sich verschiedentliche Schwierigkeiten. Obwohl die Flusssäure die stärkste anorganische Säure darstellt, so sind doch Lackmus oder Methylorange zur Fixirung des Endpunktes bei der Neutralisation mit Normalalkali nicht verwendbar. Der Grund liegt in der Eigenthümlichkeit der Flusssäure, durch Anlagerung an Neutralsalze saure Salze zu bilden, und zwar lagern sich so viele Moleküle Säure an, als der Werthigkeit der betreffenden Base entspricht. Beispielsweise bilden sich:  $\text{NaFl}$ ,  $\text{HFl}$ ;  $\text{BaFl}_2$ ,  $2\text{HFl}$ ;  $\text{AlFl}_3$ ,  $3\text{HFl}$  etc. Diese sauren Salze reagiren auf Methylorange und Lackmus in ähnlicher Weise, wie es starke organische Säuren, beispielsweise Essigsäure, thun. Methylorange geht von leuchtendem Roth allmählich in Gelbroth und bei fortschreitender Neutralisation ebenso allmählich in Gelb über. Sehr gut lässt sich dagegen Phenol-

phtalein als Indicator verwenden, indem die sauren Salze auf dasselbe entfärbend einwirken und die Rothfärbung erst eintritt, nachdem die sauren Salze in Neutralsalze umgewandelt sind und der erste Tropfen überschüssiges freies Alkali zugesetzt ist. Bei dieser Titration ist nur zu beachten, dass das zu verwendende Normalalkali frei von Carbonaten ist. Sind solche vorhanden, so lässt sich eine bleibende Röthung und eine scharfe Fixirung des Neutralisationspunktes wiederum nicht leicht bestimmen, denn freie Kohlensäure bedingt stets wieder die Entfärbung. Letztere bildet sich aber durch Einwirkung von saurem Natriumfluorid auf das Carbonat resp. Bicarbonat.

Folgende Gleichungen verdeutlichen die Vorgänge:



Ist das zu verwendende Normalalkali also kohlenensäurehaltig, so wird eine bleibende Röthung erst eintreten, wenn die frei gewordene Kohlensäure durch weiteren Zusatz von freiem Alkali wieder als Monocarbonat abgesättigt ist. Dadurch sind Fehler in den Titrationsresultaten bedingt; denn vorerst entweicht ein unbestimmbarer Antheil der Kohlensäure in die Luft und sodann verbraucht die verbleibende Kohlensäure Alkali zur Absättigung.

Tabelle über den Gehalt wässriger Flusssäurelösungen bei 20° C.

Proc. HFl	Spec. Gew.	Grad Baumé	Proc. HFl	Spec. Gew.	Grad Baumé
1	1,003	0,5	26	1,092	12,0
2	1,007	1,0	27	1,095	12,4
3	1,011	1,5	28	1,098	12,7
4	1,014	2,0	29	1,101	13,1
5	1,018	2,5	30	1,104	13,4
6	1,023	3,0	31	1,106	13,7
7	1,027	3,5	32	1,109	14,1
8	1,030	4,0	33	1,112	14,4
9	1,035	4,5	34	1,114	14,7
10	1,038	5,0	35	1,117	15,0
11	1,041	5,5	36	1,120	15,4
12	1,045	6,0	37	1,122	15,7
13	1,049	6,5	38	1,125	16,0
14	1,052	7,0	39	1,127	16,3
15	1,055	7,5	40	1,130	16,5
16	1,059	8,0	41	1,133	16,8
17	1,062	8,4	42	1,136	17,2
18	1,066	8,8	43	1,138	17,5
19	1,069	9,3	44	1,141	17,8
20	1,072	9,7	45	1,143	18,1
21	1,076	10,1	46	1,146	18,4
22	1,079	10,5	47	1,149	18,7
23	1,082	10,9	48	1,152	19,0
24	1,086	11,3	49	1,154	19,3
25	1,089	11,7	50	1,157	19,5

Eine einfache Betriebscontrole kann durch Bestimmung der specifischen Gewichte ausgeführt werden. Zuverlässig sind die Resultate allerdings nur, wenn Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure nicht als Verunreinigungen beigemengt sind. Letztere verändern das specifische Gewicht in empfindlicher Weise. Die Bestimmungen sind stets mit Platinaräometern auszuführen, wie sie zu diesem Zwecke im Handel sind. Nachstehende Tabelle giebt den Zusammenhang zwischen specifischem Gewicht und dem Concentrationsgrad wieder. Dieselbe wurde unter

Einhaltung aller in Betracht kommenden Vorsichtsmaassregeln ausgeführt und weicht von einer früher von C. Eckelt in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> veröffentlichten Tabelle bedeutend ab. Die angewandte Säure war chemisch rein, die verwendeten Gaspipetten waren gut paraffinirt und genau ausgemessen, ebenso die angewendeten Aräometer; das verwendete Normalalkali war vollkommen carbonatfrei; die verwendeten Glasylinder, Bechergläser und Glasstäbe vollkommen dicht mit Paraffin überzogen.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Gewinnung eines Ammoniumnitrat-Natriumnitratgemisches.** (No. 127 187. Vom 6. März 1901 ab. Jean Vilhelm Skoglund in Brooklyn, V. St. A.)

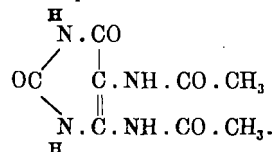
Die Erfindung bezieht sich auf die Gewinnung eines Ammoniumnitrat-Natriumnitratgemisches, bei welchem der Procentgehalt an Ammoniumnitrat beliebig hoch sein kann. Ein Gemisch derartiger Salze eignet sich unter Voraussetzung einer billigen Herstellungsweise vortheilhaft zur Erzeugung von Sprengstoffen.

**Patentsanspruch:** Verfahren zur Gewinnung eines Ammoniumnitrat-Natriumnitratgemisches aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat, dadurch gekennzeichnet, dass nach Beseitigung der Hauptmenge des durch die doppelte Umsetzung entstandenen Natriumsulfates die noch in der Lösung in Form von Natrium- und Ammoniumsulfat vorhandene Schwefelsäure mittels einer sie in Form eines un- oder schwerlöslichen Salzes niederschlagenden Verbindung entfernt und die Mutterlauge abgedampft oder der Krystallisation unterworfen wird, zu dem Zwecke, ein einen grösseren oder geringeren Procentgehalt an Ammoniumnitrat aufweisendes Salzgemisch von hoher Reinheit zu erzeugen.

**Darstellung von (4,5)-Diacetyldiaminouracil.** (No. 126 797. Vom 16. October 1900 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim.)

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure gelangt man zum (8)-Methylxanthin (vergl. Patent 121 224)<sup>1)</sup>. Es wurde nun weiter gefunden, dass bei dieser Reaction intermediär das Diacetylderivat eines benachbarten Diamins entsteht. Die Verbindung bildet sich aus der Harnsäure unter Aufspaltung des Fünferinges und gleichzeitiger CO<sub>2</sub>-Abspaltung und muss ihrer Entstehungsweise nach als (4,5)-Diacetyldiaminouracil oder (4,5)-Diacetyldiamino-(2,6)-dioxypyrimidin bezeichnet werden; sie entsteht neben (8)-Methylxanthin, wenn man Harnsäure mit Essig-

säureanhydrid nur so lange kocht, bis eine Probe des schwerlöslichen Reactionsproductes beim kurzen Erwärmen nicht mehr ammoniakalische Silberlösung reducirt. Das Diacetyldiaminouracil soll als Ausgangsmaterial zur Darstellung pharmaceutischer Producte Verwendung finden. Es besitzt der Analyse zufolge die Formel C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> und seiner Bildungsweise entsprechend die Constitution



Es besitzt keinen Schmelzpunkt; es sintert von 300° ab zusammen unter Braunfärbung und zersetzt sich allmählich bei höherer Temperatur.

**Patentsanspruch:** Verfahren zur Darstellung von (4,5)-Diacetyldiaminouracil, darin bestehend, dass man Harnsäure mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart oder in Abwesenheit eines Condensationsmittels wie Pyridin so lange erhitzt, bis eine Probe des Reactionsproductes bei nur kurzem Erwärmen ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reducirt, worauf man die Diacetylverbindung durch Auskochen mit Wasser aus dem Rohproduct isolirt.

**Darstellung von o.o-Dinitrodiphenyl und seinen Derivaten.** (No. 126 961. Vom 22. Januar 1901 ab. Dr. Fritz Ullmann in Genf, Schweiz.)

Lösungen von Diazoniumsalzen, dargestellt z. B. aus Anilin, p-Chlor- oder p-Bromanilin, reagieren selbst bei niedriger Temperatur sehr energisch auf Cuprohaloide unter Stickstoffentwicklung und Bildung der entsprechenden Halogenverbindung. Ganz anders verläuft die Reaction dagegen bei Verwendung von o-Nitroanilinderivaten. Hier bilden sich bei der Zersetzung der entsprechenden Diazolösung mittels Cuprochlorid in der Kälte hauptsächlich o.o-Dinitrodiphenylderivate, während das entsprechende Halogenderivat in untergeordneter Menge entsteht.

**Patentsanspruch:** Verfahren zur Darstellung von o.o-Dinitrodiphenyl und seinen Derivaten, darin bestehend, dass man die wässrige Lösung

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 660.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1898, 298.