

## c) Einwirkung feuchter Glaswolle auf ein Gemisch von Arsenwasserstoff und Wasserstoff.

Sperrflüssigkeit: Gesättigte Kochsalzlösung.

	b	t	Rohr I leer			Rohr II mit 1,5 g Glaswolle			$d_0 - d_0'$
			v	$v_o$	$d_o$	$v'$	$v_o'$	$d_o'$	
Anfangsvolumen	AsH <sub>3</sub>	757,5	17,0	6,8	6,2	—	6,9	6,3	—
	H <sub>2</sub>	757,5	17,0	102,4	94,3	—	100,7	92,7	—
	Summa	757,5	17,0	109,2	100,5	—	107,6	99,0	—
nach 1 Stunde Bewegung		757,7	17,0	108,8	100,1	— 0,4	107,2	98,7	— 0,3 0,1
„ 3 Stunden		757,0	17,5	108,7	99,7	— 0,8	107,1	98,3	— 0,7 0,1
„ 6 „		757,0	17,5	108,4	99,5	— 1,0	107,0	98,2	— 0,8 0,2
„ 8 „		756,5	18,0	108,4	99,2	— 1,3	106,9	97,8	— 1,2 0,1
nach 17 Stunden Ruhe . . .		756,5	17,6	108,3	99,3	— 1,2	106,9	98,0	— 1,0 0,2
nach 3 Stunden Bewegung		756,0	18,5	108,4	98,9	— 1,6	107,0	97,6	— 1,4 0,2
„ 5 „		755,0	18,5	108,0	98,4	— 2,1	106,8	97,3	— 1,7 0,4
„ 8 „		754,5	18,5	107,6	97,9	— 2,6	106,5	97,0	— 2,0 0,6

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, tritt zwar immer während des Hin- und Herbewegens der Gase Volumverminderung durch Absorption in den Sperrflüssigkeiten ein, jedoch so, daß bei der Versuchsreihe c (AsH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>) in dem mit Glaswolle versehenen Apparate weniger, bei den Versuchsreihen b (AsH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> + Luft) und a (AsH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) mehr absorbiert wird. Da die Absorptionsverhältnisse in beiden Apparaten vollständig gleichartig sind, so können die Differenzen nur durch die Wirkung der Glaswolle verursacht sein; diese färbt sich denn auch gleich zu Anfang deutlich braun.

Die Tatsache, daß bei der Versuchsreihe a die Absorptionsdifferenzen ( $d'_0 - d_0$ ) von einem gewissen Punkte an wieder abnehmen, scheint darauf zu deuten, daß die Reaktion  $2\text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{H}_2$  allmählich mit wachsender Arsenabscheidung den Oxydationsvorgang  $4\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 = 4\text{As} + 6\text{H}_2\text{O}$  überwiegt.

## Die gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure mittels „Nitron“

nach M. Busch.<sup>1)</sup>

(Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.)

Von A. GUTBIER.

(Eingeg. 24. 2. 1904.)

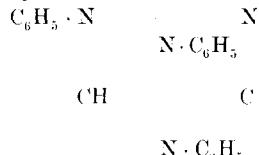
Von gravimetrischen Bestimmungsmethoden für die Salpetersäure und ihre Salze sind bisher nur zwei Verfahren bekannt geworden.

Die erste Methode<sup>2)</sup> beruht auf der Zersetzung der Alkalinitrate durch Glühen mit reiner Kiesel säure — oder auch Kaliumbichromat — und ist kürzlich von T. h. W. R i c h a r d s und E. H. A r c h i b a l d<sup>3)</sup> bei der Revision des Atomgewichtes von Cäsium mitverwendet worden.

Das zweite Verfahren gründet sich auf die von M. A r n a u d<sup>4)</sup> aufgefundene Tatsache, daß Cinchon-

aminnitrat in einem mit Salzsäure angesäuerten Wasser fast unlöslich ist; da bisher merkwürdigweise diese Methode noch niemals von einer anderen Seite ausprobiert worden ist, läßt sich über ihre Verwendbarkeit nichts sagen.<sup>5)</sup>

Nun hat M. B u s c h<sup>6)</sup> in dem Diphenylen-dianilodihydrotrioazol



eine Base entdeckt, deren Nitrat  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$  durch besonders große Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist; nach einigen von M. B u s c h mit Kaliumnitrat ausgeführten Analysen mußte angenommen werden, daß das von dem Entdecker mit dem Namen „Nitron“ belegte Produkt sich zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Nitrations eignen würde.

Da ein derartiges Verfahren außerordentlich wertvoll und interessant ist, hat mir Herr Prof. M. B u s c h auf meine Bitte hin in liebenswürdigster Weise „Nitron“ zur Verfügung gestellt, und ich war dadurch in die angenehme Lage versetzt, eine Reihe von Versuchen ausführen zu können, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet werden soll.<sup>7)</sup>

### Experimenteller Teil.

Aus den Angaben des Herrn M. B u s c h über die Eigenschaften des „Nitron“ geht hervor, daß das „Nitronnitrat“, bei Anwesenheit eines angemessenen Überschusses der in 5%iger Essigsäure gelösten Base nur eine äußerst geringe Löslichkeit besitzt, und daß das Nitration bei gewöhnlicher Temperatur in einem Verhältnisse von 1 : 60 000, bei 0° aber noch im Verhältnisse 1 : 80 000 glatt nachgewiesen werden kann.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte **38**; 861.

<sup>2)</sup> Reich; Z. anal. Chem. **1**; 86. Pfeiffer; ebenda **18**; 597.

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. **34**; 353.

<sup>4)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **99**, 191.

<sup>5)</sup> Ich hoffe, bald über eine derartige Untersuchung berichten zu können.

<sup>6)</sup> l. c.

<sup>7)</sup> Das „Nitron“ ist jetzt sowohl als Base, als auch als Sulfat durch E. Merck zu beziehen.

Diese Schwerlöslichkeit des Salzes bei Überschuß von Nitron darfte von ganz besonderer großem Werte für die qualitative Untersuchung von Wässern auf Salpetersäure und Nitrate sein, wie denn auch die quantitative Untersuchung derartig verunreinigter Wässer nach Versuchen, welche Dr. R. Bünz auf meine Veranlassung hinausgeführt hat, mit Hilfe von „Nitron“ bestens gelingt.

Da M. Busch die qualitativen Versuche bereits ausgeführt hat, brauche ich darauf nicht näher einzugehen.

Für die quantitativen Bestimmungen kam es natürlich darauf an, ausfindig zu machen, unter welchen Bedingungen der Niederschlag so erhalten werden kann, daß er bequem zu filtrieren, auszuwaschen und zur Wägung zu bringen ist.

Wie das zu erreichen ist, hat M. Busch gezeigt: man hat den Niederschlag bei annähernd  $100^{\circ}$ , also nahe bei dem Siedepunkt der mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure<sup>8)</sup> versetzten Flüssigkeit durch einen angemessenen Überschuß des Füllungsmittels so zu erzeugen, daß das „Nitronnitrat“ erst bei dem Erkalten der Flüssigkeit langsam, aber quantitativ auskristallisiert.

Zum Filtrieren des Niederschlags habe ich mich, da natürlich Papierfilter und Goochertiegel nicht in Betracht kommen konnten, wieder der von mir so oft schon mit bestem Erfolge verwendeten Platintiegel nach Neubauer bedient.

Ehe ich auf die Beschreibung des Analysenganges eingehe, möchte ich noch einiger Versuche Erwähnung tun, welche für die Verwendung des „Nitrons“ zur gravimetrischen Bestimmung von Nitration zwar praktisch belanglos sind, aber für die Ausgestaltung der Analysenmethode einige wertvolle Winke geben.

Ich habe nämlich die Löslichkeit von reinem „Nitronnitrat“, wie dasselbe nach Beendigung der Analyse vorliegt, unter bestimmten Verhältnissen in Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in Wasser von  $0^{\circ}$  auf verschiedene Weise bestimmt.

**Erste Versuchsreihe:** In einen gewogenen Neubaauer tiegel saugte ich reines „Nitronnitrat“ auf, wusch es mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus und ermittelte sein Gewicht nach dem bei  $105^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz erfolgten Trocknen.

Nachdem der Neubaauer tiegel auf ein reines, als Saugflasche dienendes starkwandiges Reagensglas aufgesetzt worden war, wurde der Niederschlag bei schwacharbeitender Saugpumpe mit 10 ccm Wasser — bei Versuch 1 und 2 wurde Wasser von gewöhnlicher Temperatur, nämlich  $19^{\circ}$ , bei Versuch 3 und 4 aber Wasser von  $0^{\circ}$  verwendet

<sup>8)</sup> Man erhält natürlich auch bei Gegenwart von Essigsäure eine quantitative Fällung, doch ist der Niederschlag, der bei Gegenwert von verdünnter Schwefelsäure gebildet wird, schöner kristallisiert.

— so ausgewaschen, daß jedesmal 1 ccm Wasser über den Niederschlag gleichmäßig verteilt und abgesaugt wurde; schließlich befreite ich den Niederschlag durch starkes Absaugen soweit als möglich von der anhängenden Flüssigkeit.

Bei den Versuchen 5 bis 7 verwandte ich ebenfalls Wasser von  $0^{\circ}$ , aber ich verfuhr so, daß ich je 1 ccm Wasser eine bestimmte Zeitlang — bei Versuch 5 eine Minute, bei Versuch 6 zwei und bei Versuch 7 drei Minuten lang — mit dem Niederschlag in Berührung ließ, ehe ich die Saugpumpe arbeiten ließ.

Die in dem Saugzylinder befindliche Flüssigkeit wurde nun in eine gereinigte und gewogene Platinschale quantitativ übergeführt und in dieser unter allen Vorsichtsmaßregeln auf dem Wasserbade zur Trockene eingedunstet; dann wurde die Platinschale bei  $105^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei die Gewichtszunahme direkt die Menge des in Lösung gegangenen Nitronnitrats angab.<sup>9)</sup> Außerdem wurde die Gewichtszunahme noch dadurch kontrolliert, daß die mit dem Niederschlage gewogene Platinschale so lange erhitzt wurde, bis die letzten Anteile der hierbei gebildeten Kohle entfernt waren: nur bei dem zweiten Versuche waren 0,2 mg abzuziehen.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle verzeichnet:

Versuch Nr.	Angewandt Nitronnitrat g	% Bedingungen		
			g	g
1.	0,3735	0,0027	0,73	10 mal gewaschen mit je 1 ccm Wasser von $19^{\circ}$ unter schwachem Saugen.
2.	0,3740	0,0029	0,77	wie bei 1.
3.	0,3739	0,0012	0,32	10 mal gewaschen mit je 1 ccm Wasser von $0^{\circ}$ unter schwachem Saugen.
4.	0,3745	0,0015	0,39	wie bei 3.
5.	0,3737	0,0026	0,69	10 mal je 1 ccm Was- ser von $0^{\circ}$ je 1 Minute einwirken gelassen.
6.	0,3732	0,0027	0,72	10 mal je 1 ccm Was- ser von $0^{\circ}$ je 2 Minut. einwirken gelassen.
7.	0,3694	0,0033	0,88	10 mal je 1 ccm Was- ser von $0^{\circ}$ je 3 Minut. einwirken gelassen.

**Zweite Versuchsreihe:** Diese Versuche wurden mit Wasser von  $0^{\circ}$  in der gleichen Weise ausgeführt nur mit dem Unterschiede, daß jetzt direkt die Gewichtsabnahme des Tiegels und nicht die von dem Waschwasser aufgenommene Menge des Nitronnitrats bestimmt wurde.

Da ich bei diesen Versuchen das von zwei gut übereinstimmenden

<sup>9)</sup> Alle Wägungen wurden mit Hilfe der sogn. Schwingungsmethode ausgeführt.

Analysen restierende Nitronnitrat benutzte, konnte ich direkt zahlenmäßig feststellen, daß das nach dem unten beschriebenen Analysengang zur Wägung gebrachte Nitronnitrat absolut rein war, denn sonst hätte ich eine so vorzügliche Übereinstimmung in den Resultaten niemals konstatieren können.

Aus den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen geht nämlich hervor, daß das zur Wägung gebrachte Nitronnitrat an 10 ccm Wasser von 0° bei der ersten Behandlung die gleiche Menge abgab, welche gefunden wurde, als der mit 50 ccm Wasser von 0° ausgewaschene Rückstand von neuem mit 10 ccm Wasser von 0° behandelt wurde: das gewogene Nitronnitrat war also reingewesen.

Erhalten wurden folgende Zahlen:

Versuch Nr.	Angewandt Nitronnitrat g	In Lösung gegangen Nitronnitrat g	%	Bedingungen
8.	0,2743	0,0014	0,51	10mal gewaschen mit 1 ccm Wasser von 0°
9.	0,2729	0,0061	2,23	50mal gewaschen mit 1 ccm Wasser von 0°.
10.	0,2668	0,0014	0,52	10mal gewaschen mit 1 ccm Wasser von 0°.
11.	0,2757	0,0027	0,97	30mal gewaschen mit 1 ccm Wasser von 0°.
12.	0,2730	0,0012	0,43	10mal gewaschen mit 1 ccm Wasser von 0°.

Daß diese Löslichkeitsbestimmungen, welche mit reinem „Nitronnitrat“ ausgeführt wurden, nur dazu geeignet sind, nachzuweisen, daß der gewogene Niederschlag rein und somit zur Bestimmung geeignet war, während sie für die Verwendung des „Nitrons“ zu Bestimmungen praktisch belanglos sind, ist klar: bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen stellt der abfiltrierte und auszuwaschende Niederschlag kein reines „Nitronnitrat“, sondern ein mit Salzlösung verunreinigtes Produkt dar.

Der Niederschlag kann aber infolge seiner kristallinischen Beschaffenheit nur eine äußerst geringe Menge von Salzlösung zurück behalten; deshalb ist der von uns gewählte Auswaschungsprozeß umso weniger anfechtbar, als ich durch die oben mitgeteilten Versuche 8 bis 11 zahlenmäßig feststellen konnte, daß das zur Wägung gebrachte „Nitronnitrat“ unter allen Umständen rein ist.

Andererseits geht aber aus meinen Löslichkeitsbestimmungen unzweifelhaft hervor, daß die meisten, mit „Nitron“ ausgeführten Analysen, deren Resultate Anspruch auf absolute Genauigkeit haben sollen, einen geringen Fehlbetrag aufweisen müssen, der bei genauer Einhaltung der unten gegebenen Analysenvorschrift 0,1 bis 0,25% allerdings nicht überschreiten sollte; wenn trotzdem

sowohl von M. Busch, als auch von mir Analysenresultate erhalten wurden, welche teils absolut genau mit den berechneten Werten übereinstimmen, teils einen geringen Mehrbetrag zeigen, so beruht dies auf Fehlerkompensationen, welche bisher noch nicht ergründet werden konnten.

Was nun den Analysengang zur Bestimmung von Nitrationen mittels „Nitron“ anbetrifft, so schlage ich vor, folgendermaßen zu verfahren<sup>10)</sup>:

Man löst ca. 0,1 bis 0,15 g Kaliumnitrat — oder die entsprechende Menge anderer nitrathaltiger Substanzen — in 80 ccm Wasser in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase auf und erhitzt die Lösung nach Zugabe von 12 bis 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden; dann entfernt man die Flamme und fügt zu der heißen Lösung 12 bis 15 ccm einer 10%igen Lösung von „Nitron“ in 5%iger Essigsäure hinzu.

Das Reaktionsgemisch wird mit einem kurzen Glassstäbe umgerührt und dann sich selbst  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden überlassen: in der Anfangs noch klaren, durch das „Nitronacetat“ etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit beginnt direkt oder nach kurzer Zeit — meist bei einer Temperatur von 50 bis 60° — die Abscheidung des in prächtigen, seidenartigen, dünnen Nadeln kristallisierenden „Nitronnitrats“, welches bald die ganze Flüssigkeit durchsetzt und sich nach und nach am Boden des Becherglases ablagert.

Nachdem das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, stellt man das Becherglas in Eiswasser ein, filtriert nach 1 bis  $\frac{1}{2}$  Stunden den Niederschlag bei schwach arbeitender Saugpumpe durch Dekantation mit der Mutterlauge<sup>11)</sup> auf einen bei 105 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauerriegel auf und saugt ihn erst dann fest und gründlich auf, wenn das Becherglas auch nicht mehr die geringsten Spuren des Niederschlages enthält.

Dann schreitet man zu dem Auswaschen des Niederschlages; hierzu benutzt man 10 bis 12 ccm Wasser von 0° und bringt davon jedesmal ungefähr 1 ccm bei schwach arbeitender Saugpumpe mit dem ganzen Niederschlag in Berührung.

Die letzten Spuren des Waschwassers werden durch scharfes Absaugen soweit als möglich entfernt, und dann wird der Neubauerriegel samt Inhalt bei 105 bis 110° abermals bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, welche bei allen von mir ausgeführten Analysen nach 45 Minuten eingetreten war.

Die Prüfung auf quantitative Fällung in dem ursprünglich erhaltenen Filtrat wird unter Anwendung der von mir oben angegebenen Gewichts-

<sup>10)</sup> Vergl. hierzu M. Busch, l. c.

<sup>11)</sup> Ich möchte ausdrücklich bemerken, daß ich bisher nur selten einen Niederschlag unter den Händen gehabt habe, der sich so außerordentlich leicht und bequem durch Dekantation auf den Filterapparat bringen und durch Umschwenken mit der Mutterlauge ohne jeglichen Verlust von dem Glase befreien läßt.

und Flüssigkeitsmengen sich jedesmal ohne Erfolg verlaufen; man kann sich von der quantitativen Fällung leicht dadurch überzeugen, daß man das Filtrat nach dem Erhitzen auf ca. 100° mit 5 ccm der „Nitronacetat“-Lösung versetzt; in allen von mir beobachteten Fällen trat kein Niederschlag mehr auf.

Die von mir nach dieser Vorschrift mit reinem Kaliumnitrat — Präparat von C. A. F. Kahlbaum - Berlin — ausgeführten Bestimmungen ergaben die in der nebenstehenden Tabelle verzeichneten Resultate<sup>12).</sup>

Diese Analysen mögen genügen, um die Brauchkeit des „Nitrons“ zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Nitrationen allein zu beweisen; naturgemäß wurde nun auch versucht, die Salpetersäure in Salzgemischen usw. mit Hilfe von „Nitron“ zu bestimmen.

Analyse-Nr.	An- gewandt g KNO <sub>3</sub>	Gefunden g Nitronnitrat	Be- rechnet g NO <sub>3</sub>	Ge- fundene g NO <sub>3</sub>	Differenz
1.	0,2144	0,7946	0,1314	0,1315	+ 0,0001
2.	0,2144	0,7930	0,1314	0,1313	- 0,0001
3.	0,1000	0,3735	0,0613	0,0617	+ 0,0004
4.	0,1000	0,3701	0,0613	0,0612	- 0,0001
5.	0,1000	0,3700	0,0613	0,0612	- 0,0001
6.	0,1000	0,3705	0,0613	0,0613	+ 0,0000
7.	0,1000	0,3720	0,0613	0,0615	+ 0,0002
8.	0,1000	0,3700	0,0613	0,0612	- 0,0001
9.	0,1000	0,3711	0,0613	0,0614	+ 0,0001
10.	0,0750	0,2768	0,0458	0,0458	+ 0,0000
11.	0,0750	0,2749	0,0458	0,0455	- 0,0003
12.	0,0750	0,2759	0,0458	0,0456	- 0,0002

Die Resultate dieser Versuche sind mit den Bedingungen, unter welchen die Analyse ausgeführt wurde, in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Analyse-Nr.	Angewandt g KNO <sub>3</sub>	Gefunden g Nitronnitrat	Berechnet g NO <sub>3</sub>	Gefunden g NO <sub>3</sub>	Differenz	Bedingungen
13.	0,2222 g AgNO <sub>3</sub>	0,4902	0,0811	0,0811	- 0,0000	Gelöst in 80 ccm H <sub>2</sub> O, versetzt mit 12 Tropfen verdünnter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , gefällt bei ca. 100° mit 15 ccm Nitronacetatlösung; der Niederschlag, welcher mit 10 ccm H <sub>2</sub> O von 0° gewaschen wurde, war frei von Silber.
14.	0,5301 g eines aus KNO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> und K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> bestehenden Gemisches	0,4956	0,0812	0,0819	+ 0,0007	Die Substanz wurde in 80 ccm H <sub>2</sub> O gelöst; nachdem durch Zugabe von 1 g NH <sub>2</sub> · NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> die Lösung quantitativ reduziert worden war, wurde nach dem Auffüllen auf 85 ccm und Zugabe von 15 Tropfen verdünnter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mit 15 ccm Nitronacetatlösung gefällt. Der mit 10 ccm Wasser von 0° ausgewaschene Niederschlag war ungefärbt und frei von Chrom und Mangan.
15.	0,5686 g eines aus KNO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> und MgSO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O besteh. Gem.	0,0616	0,0102	0,0103	+ 0,0001	Die Substanz wurde in 80 ccm H <sub>2</sub> O suspendiert und mit 1,5 ccm verdünnter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gelöst; bei 100° mit 20 ccm Nitronacetatlösung gefällt; der mit 10 ccm H <sub>2</sub> O von 0° gewaschene Rückstand war frei von Calcium und Magnesium.
16.	0,1358 g eines aus KNO <sub>3</sub> , KCl u. NaCl besteh. Gem.	0,1710	0,0284	0,0283	- 0,0001	Die Substanz gelöst in 85 ccm H <sub>2</sub> O und 15 Tropfen verdünnter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; bei ca. 100° mit 12 ccm Nitronacetatlösung gefällt; der mit 10 ccm Wasser von 0° ausgewaschene Niederschlag war chlorfrei.
17.	0,7440 g eines aus KNO <sub>3</sub> , AlKSO <sub>4</sub> + 12 H <sub>2</sub> O u. K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> besteh. Gem.	0,0864	0,0138	0,0143	+ 0,0005	Die Substanz gelöst in 80 ccm H <sub>2</sub> O; mit 1 g NH <sub>2</sub> · NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reduziert und nach Zugabe von 1 ccm verdünnter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mit 30 ccm Nitronacetatlösung gefällt; der mit 10 ccm H <sub>2</sub> O von 0° gewaschene Niederschlag war frei von Aluminium, Chrom und Kalium, enthielt aber Spuren von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
18.	0,4504 g eines aus KNO <sub>3</sub> und KCl besteh. Gem.	0,9888	0,1635	0,1636	+ 0,0001	Die Substanz in 80 ccm H <sub>2</sub> O + 1,5 ccm verdünnter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gelöst; bei 100° mit 25 ccm Nitronacetatlösung gefällt; der mit 10 ccm H <sub>2</sub> O von 0° gewaschene Niederschlag war chlorfrei.
19.	0,1184 g des gleichen Salzgemisches	0,2600	0,0431	0,0430	- 0,0001	Behandelt wie 18; nur mit 15 ccm Nitronacetatlösung gefällt. Niederschlag war chlorfrei.
20.	0,2012 g eines aus KNO <sub>3</sub> u. CaCO <sub>3</sub> besteh. Gem.	0,4308	0,0716	0,0712	- 0,0004	Behandelt wie 15; Niederschlag war frei von Calcium.

<sup>12)</sup> Zu bemerken habe ich noch, daß meine Untersuchungen betr. der Verwendung des Neubauer tiegels zu mehreren Analysen zeigten, daß man ganz bequem zwei Bestimmungen nachein-

ander in einem und demselben Tiegel ausführen kann, daß es sich aber dann empfiehlt, den Tiegel zu reinigen und erneut zur Gewichtskonstanz zu bringen, was meinen Erfahrungen nach nur ganz kurze Zeit in Anspruch nimmt.

Analyse-Nr.	Angewandt	Gefunden g Nitronnitrat	Berechnet g $\text{NO}_3$	Gefunden g $\text{NO}_3$	Differenz	Bedingungen
21.	0,1396 g des-selb. Gemisch.	0,3008	0,0497	0,0497	± 0,0000	Behandelt wie 20; Niederschlag war frei von Calcium.
22.	0,2700 g eines aus $\text{KNO}_3$ , KBr und KCl besteh. Gem.	0,4339	0,0722	0,0718	- 0,0004	Die Substanz in 120 ccm $\text{H}_2\text{O}$ + 1 ccm verdünnter $\text{H}_2\text{SO}_4$ gelöst; siedendheiß mit 15 ccm Nitron gefällt; der mit 10 ccm Wasser von 0° ausgewaschene Niederschlag war halogenfrei.
23.	0,4274 g eines aus $\text{KNO}_3$ , $\text{CaCO}_3$ und $\text{MgSO}_4$ + 7 $\text{H}_2\text{O}$ bestehenden Gemisches	0,1584	0,0261	0,0262	÷ 0,0001	Die Substanz mit 20 ccm warmem Wasser übergossen und mit der gerade nötigen Menge von 1 m $\text{HCl}$ zur Lösung gebracht; auf 100 ccm aufgefüllt, mit 15 ccm verdünnter $\text{H}_2\text{SO}_4$ versetzt und bei ca. 100° mit 15 ccm Nitronacetatlösung gefällt; der mit 10 ccm $\text{H}_2\text{O}$ von 0° gewaschene Niederschlag war frei von Calcium, Magnesium, Salzsäure und Schwefelsäure.
24.	0,2597 g des-selben Gemisches	0,0988	0,0159	0,0163	+ 0,0004	Wie 23; Niederschlag war ebenfalls rein.

Auch diese Analysen lieferten also brauchbare Resultate — diese sind bei weitem genauer, als sie nach irgend einer anderen bekannten Methode erhalten werden können —, und nun kam es mir darauf an, die Frage zu entscheiden, ob Nitration auch bei Gegenwart von Jodion mit Hilfe von „Nitron“ quantitativ bestimmt werden kann: eine Frage, deren Lösung umso interessanter war, als M. Busch nachgewiesen hat, daß das Jodid des „Nitrons“ ebenfalls ziemlich schwer löslich ist, nämlich bei Überschuß des Fällungsmittels und bei gewöhnlicher Temperatur 1 : 20 000.

Mit Hilfe aller bisher bekannt gewordenen Methoden wurde die Lösung dieser analytisch wichtigen Frage herbeizuführen gesucht; ich mußte schließlich erkennen, daß nur ein einziges Verfahren, nämlich die Zerstörung des Jodions durch Jodation bei Gegenwart von Essigsäure zum Ziele führt.

In der folgenden Tabelle sind die von mir auf solehe Weise ausgeführten Analysen mit den Bedingungen, unter welchen gearbeitet wurde, angeführt:

Analyse-Nr.	Angewandt	Gefunden g Nitronnitrat	Berechnet g $\text{NO}_3$	Gefunden g $\text{NO}_3$	Differenz	Bedingungen
25.	0,1000 g $\text{KNO}_3$ + 0,0250 g $\text{KJ}$	0,3698	0,0613	0,0612	- 0,0001	Die Lösungen mit einer äußerst verdünnten wässrigen Lösung von $\text{KJO}_3$ und 5%iger $\text{CH}_3\text{COOH}$ abwechselnd so lange versetzt und gekocht, bis das Jod verschwunden war; die dann erhaltene Flüssigkeit wurde so lange — ohne das verdampfende $\text{H}_2\text{O}$ zu ersetzen — gekocht, bis die Gelbfärbung verschwunden war; dann mit $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 ccm verdünnt, nach dem Versetzen mit 10 Tropfen verdünnter $\text{H}_2\text{SO}_4$ bei ca. 100° mit 15 ccm Nitronacetatlösung gefällt. Der mit 12 ccm Wasser von 0° gewaschene Niederschlag enthielt kein Jod!
26.	0,1000 g $\text{KNO}_3$ + 0,0250 g $\text{KJ}$	0,3720	0,0613	0,0615	+ 0,0002	wie 25; Niederschlag, mit 10 ccm $\text{H}_2\text{O}$ von 0° gewaschen, war frei von Jod.
27.	0,1000 g $\text{KNO}_3$ + 0,0500 g $\text{KJ}$	0,3674	0,0613	0,0608	- 0,0005	wie 25; Niederschlag, mit 10 ccm $\text{H}_2\text{O}$ von 0° gewaschen, war frei von Jod.
28.	0,1000 g $\text{KNO}_3$ + 0,0500 g $\text{KJ}$	0,3710	0,0613	0,0614	+ 0,0001	wie 25; Niederschlag, mit 10 ccm $\text{H}_2\text{O}$ von 0° gewaschen, war frei von Jod.
29.	0,1000 g $\text{KNO}_3$ + 0,0125 g $\text{KJ}$	0,3716	0,0613	0,0614	÷ 0,0001	wie 25; Niederschlag, mit 10 ccm $\text{H}_2\text{O}$ von 0° gewaschen, war frei von Jod.

Analyse-Nr.	Angewandt	Gefunden g Nitronnitrat	Berechnet g NO <sub>2</sub>	Gefunden g NO <sub>2</sub>	Differenz	Bedingungen
30.	0,5651 g eines aus KNO <sub>3</sub> und KJ bestehenden Gemisches	1,0608	0,1739	0,1746	+ 0,0007	Substanz in 30 ccm H <sub>2</sub> O gelöst; dann behandelt wie 25; der mit 10 ccm H <sub>2</sub> O von 0° gewaschene Niederschlag enthielt kein Jod.
31.	0,2665 g des selben Gemisches	0,4914	0,0815	0,0813	- 0,0002	wie 25; der mit 15 ccm H <sub>2</sub> O von 0° gewaschene Niederschlag war frei von Jod.
32.	0,1413 g des selben Gemisches	0,2593	0,0432	0,0429	- 0,0003	wie 25; der mit 10 ccm H <sub>2</sub> O von 0° gewaschene Niederschlag war frei von Jod.
33.	0,3799 g des selben Gemisches	0,7114	0,1162	0,1177	+ 0,0015	wie 25; der mit 10 ccm H <sub>2</sub> O von 0° gewaschene Niederschlag enthält Spuren von Jod.
34.	0,3000 g des selben Gemisches	0,5537	0,0918	0,0916	- 0,0002	wie 25; der mit 12 ccm H <sub>2</sub> O von 0° gewaschene Niederschlag enthielt kein Jod.

Aus den mitgeteilten Zahlen ist zu entnehmen, daß das „Nitron“ unter den angegebenen Bedingungen ebenfalls gute Dienste leistet.

Diese Bestimmungen können leicht und ohne jegliche Vorübung ausgeführt werden und sind in kurzer Zeit erledigt; da alle anderen Methoden

außerordentlich lange Zeit und größere Apparatur beanspruchen, ohne genauere Resultate zu liefern, dürfte die Einführung des „Nitrons“ zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Nitration sicher große Vorteile für die analytische Praxis bieten.

Erlangen, am 20. Februar 1905.

## Sitzungsberichte.

### Deutscher Verein für Ton-, Zement- und Kalkindustrie.

#### Sektion Kalk.

In der am 24./2. in Berlin abgehaltenen Hauptversammlung gab Herr Prof. M. Gary den Bericht des Ausschusses über einheitliche Kalkprüfung. Es handelt sich um Versuche, ein einheitliches Verfahren für die Messung der Ergiebigkeit von Luftkalk zu finden. Man zerkleinert nach einem Beschlusse vom 5./6. 1904 5 kg Kalk bis zur WallnuggröÙe und löscht die Stücke zusammen mit dem Feinen im Normallöschkasten mit 16 l Wasser von 20° ab. Ist alles gut durchgerührt, so wird die Masse auf ein Sieb von 120 Maschen/qcm gebracht und der Rückstand bestimmt. Man beobachtet 20 Stunden lang, ob dieser Rückstand an der Luft zerfällt. Hierauf wird die gesamte Menge Kalkbrei gewogen, und 5 kg werden in einen Beutel aus Filtertuch gebracht. Man bindet den Beutel zu und belastet ihn unter einer Eisenplatte mit einem Gewicht von 100 kg. Das Wasser fließt aus, und man bestimmt das Gewicht des ausgepreßten Breies, von dem das Litergewicht in eingerütteltem Zustande ermittelt wird. Im Brei bestimmt man das hygroskopische wie auch das Hydratwasser. Nach einem neueren Beschlusse des Ausschusses vom 18./10. 1904 nimmt man an Stelle des wallnuggröÙen Kornes solche, die durch ein Sieb von 25 mm Maschenweite hindurchgehen. Beim Einlösen

gibt man erst 6 und dann die übrigen 10 Liter allmählich zu, wenn die Masse sich zu erhitzen beginnt. Der gewonnene Brei wird mit geringen Abänderungen in der angedeuteten Weise weiter behandelt. Die erhaltenen Versuchsreihen genügen noch nicht zur Gewinnung eines endgültigen Urteils, doch kann man die Zahlen schon zur Unterscheidung der einzelnen Kalke benutzen.

### Verein deutscher Verblendstein- und Terrakotten-Fabrikanten.

In der am 23./2. in Berlin abgehaltenen Hauptversammlung gab Herr Kreiling den Bericht der Kommission zur Feststellung von Verblendziegelnormen. Die angestellten Versuche erstreckten sich auf die Porosität, den Gehalt an löslichen Salzen und die Wetterbeständigkeit. Die Porosität schwankt zwischen 2,1 und 8,3% (bei Hintermauerungsziegeln zwischen 8,8 und 17,2%). Lösliche Salze fanden sich nur in geringer Menge. Alle Materialien haben die Wetterbeständigkeitsprüfung ausgehalten. Ein Kalksandstein zeigte dagegen schon bei der 20. Frostprobe Abblätterungen — ein Fall, den man allerdings nicht verallgemeinern darf. Die Wetterbeständigkeit ist von der Porosität des Scherbens nicht abhängig.

Herr Hausers sprach über die Ausblühungen von Ziegelmauern, veranlaßt durch äußere Einflüsse. Man beobachtet solche Ausblühungen be-