wägen derselben ein cylindrisches Hartgummigefäss. Der Boden dieses Gefässes hat einen durchbohrten Ansatz; an diesen wird mit Hülfe eines Stückchens Paragummischlauches, welcher mit einem Quetschhahn geschlossen werden kann, ein kleines, in eine feine Spitze endendes Hartgummiröhrchen befestigt, um ein tropfenweises Ausfliessen der Säure zu ermöglichen. Der kleine Apparat wiegt in gefülltem Zustande etwa 60 g. Derselbe wird mit Hülfe eines Platindrahtes an der Wagschale befestigt und gewogen. Durch Oeffnen des Quetschhahnes wird dann eine beliebige Menge ausfliessen gelassen und die ausgeflossene Säure durch Zurückwägen bestimmt.

Auch zum genauen Abmessen bestimmter Volumina von Flusssäure hat Zellner einen besonderen Apparat construirt, dessen nähere Beschreibung hier jedoch zu weit führen würde.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flusssäure verwendet der Verfasser Hartgummipyknometer, welche allerdings den Nachtheil haben, dass sie schwer bis zur Gewichtsconstanz trocken zu bekommen sind, weshalb es sich empfiehlt, den Boden zum Abschrauben einzurichten. Für mindergradige Flusssäure kann man sich zweckmässig eines Senkkörpers bedienen, dessen metallener Kern mit einer dicken Schicht von Hartpech überzogen ist; in dasselbe wird ein feiner Platindraht eingeschmolzen ¹⁾).

Fluorwasserstoffsäuren verschiedener Provenienz zeigen oft ziemlich verschiedene specifische Gewichte bei nahezu gleichem Procentgehalt an freier Säure, weil Verunreinigung durch Kieselfluorwasserstoffsäure die Dichte sehr beeinflusst. Die sonstigen Verunreinigungen der Flusssäure betragen nur einige Tausendstel Procente und bestehen aus Farbstoff und etwas Eisen, welche aus den Gummigefässen herrühren.

Zur Bestimmung der Nitrite und der Untersalpetersäure benutzt B. Grützner ²⁾ das Verhalten der salpetrigen Säure gegen Chlorsäure. Setzt man zu einer verdünnten Auflösung eines Nitrits in Wasser Kaliumchlorat und Silberlösung, so erfolgt nach dem Ansäuern

¹⁾ Die Angabe Bineau's, dass die Säure von 1,15 specifischem Gewicht 35,35 % HFl enthält, ist nicht richtig, denn Zellner fand in nahezu chemisch reiner Säure vom specifischen Gewicht 1,148 einen Gehalt von 41,1 % HFl.

²⁾ Archiv der Pharmacie **235**, 241 (1897).

mit Salpetersäure alsbald eine Fällung von Chlorsilber, indem die Chlorsäure durch salpetrige Säure im Sinne der Gleichung

zu Chlorwasserstoffsäure reducirt wird. Die Reaction verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten quantitativ.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Nitrite verfährt man folgendermaassen: 0,1—0,2 g des Nitrits werden in annähernd 500 cc Wasser gelöst, die Lösung wird in einer etwa 1 l fassenden Glasstöpselflasche mit einer überschüssigen Menge chloridfreiem Kaliumchlorat (etwa 0,5 g) und einer abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung (25—50 cc) versetzt und darauf mit Salpetersäure, oder auch verdünnter Schwefelsäure, stark angesäuert. Das Gemisch bleibt einige Minuten in verschlossener Flasche unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen, worauf der Ueberschuss der nicht gebundenen Silberlösung mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kochsalzlösung oder nach der Volhard'schen Methode mit $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung zurückbestimmt wird. Die Menge des vorhandenen Nitrits berechnet sich aus der gebundenen Menge Silberlösung, deren Wirkungswerth sich nach obiger Gleichung berechnen lässt.

Nach einem von dem Verfasser mit reinem, krystallisirtem Silbernitrit ausgeführten Versuche liefert die angegebene Methode genaue Resultate. Dieselbe ist dabei rasch ausführbar und benöthigt nur die in jedem Laboratorium vorrätigen Maassflüssigkeiten; auch kann die maassanalytische Bestimmung bei einem und demselben Versuch leicht durch die Gewichtsanalyse controlirt werden.

Sollte das zu untersuchende Nitrit chlorhaltig sein, so muss in einer zweiten Probe eine directe Titration mit Silberlösung vorgenommen werden. Die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung sind dann von der bei der Nitritbestimmung gefundenen Silberlösung in Abzug zu bringen.

Zur Bestimmung der Untersalpetersäure in der rothen, rauchenden Salpetersäure lässt man die letztere zunächst in eine grosse Menge Wasser einfliessen, wobei eine Umsetzung des Stickstofftetroxyds unter Bildung von salpetriger Säure nach folgender Gleichung stattfindet:

Damit hierbei jeder Verlust durch etwaiges Auftreten von Stickoxyd vermieden wird, ist es unerlässlich, dass man die rauchende Salpetersäure in eine grössere Menge etwas bewegten, kalten Wassers eingiesst.

Bei Ausführung einer Bestimmung lässt man daher 5 cc der Säure aus einer Pipette in dünnem Strahl in annähernd $\frac{3}{4}$ l destillirtes Wasser, welches in sanfter, kreisender Bewegung gehalten wird, einfließen und zwar so, dass die Ausflussöffnung der Pipette sich dicht über der Oberfläche des Wassers befindet. Letzterem werden zuvor 50 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung und etwa 1 g Kaliumchlorat zugesetzt. Das Gemisch wird in geschlossener Glasstöpselflasche unter zeitweiligem Umschütteln 10 bis 15 Minuten sich selbst überlassen, dann mit Eisenalaun versetzt und der Ueberschuss der Silberlösung mit $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung zurückbestimmt. Die Gehaltsberechnung der rauchenden Salpetersäure auf Untersalpetersäure ergibt sich aus den obigen Gleichungen.

Versuche des Verfassers, die Nitrite auf jodometrischem Wege zu bestimmen, indem man dieselben bei Gegenwart von freier Säure auf Jodkalium einwirken lässt, führten nicht zu brauchbaren Resultaten.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in Eisenerzen nach der Methode von Charlotte Fairbanks¹⁾ macht Sahlbom²⁾ eine Mittheilung. Diese Methode gründet sich auf die Erfahrung, dass Molybdäntrioxyd (MoO_3) in saurer Lösung durch Jodwasserstoffsäure zu Mo_2O_5 reducirt und dieses in alkalischer Lösung von Jod wieder oxydirt wird. Die hierbei stattfindenden Reactionen werden durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:

Das Phosphorammoniummolybdat hat nach Blair und Whitefield die Zusammensetzung: $24 \text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 3 (\text{NH}_4)_2\text{O}, 2 \text{H}_2\text{O}$ und enthält auf 100 Theile Molybdänsäureanhydrid 1,794 Theile Phosphor. Da der hohe Molybdänsäuregehalt den Verbrauch einer grossen Jodmenge bedingt, muss die Methode eine grosse Genauigkeit besitzen.

Zur Bereitung der von Fairbanks benutzten Molybdänlösung löst man 100 g Molybdänsäure in 400 cc Wasser und 80 cc concentrirtem Ammoniak und giesst die Lösung nach dem Filtriren in eine Mischung von 300 cc Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht und 700 cc Wasser. Diese Lösung ist sehr haltbar.

Bei Ausführung einer Bestimmung verfährt man zunächst in üblicher Weise, verdünnt die nach dem Verdampfen mit Salpetersäure erhaltene

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **13**, 117 (1896).

2) Teknisk Tidskrift; Berg- und Hüttenmännische Zeitung **56**, 83 (1897).