Untersuchungen über Nitrite.

Von
FRITZ VOGEL.

Mit 1 Figur im Text.

ARNDT¹ untersuchte vor einiger Zeit die verschiedenen Methoden zur Herstellung chemisch reinen Baryumnitrits und fand, daß nicht die üblichen Herstellungsweisen, sondern nur die von RAMMELSBURG zuerst benutzte Umsetzung von Silbernitrit mit Baryumchlorid ein reines Präparat liefern.

Eine sehr elegante und praktische Methode, Baryumnitrit direkt aus Natriumnitrit und Baryumchlorid in großen Mengen herzustellen, wird von OTTO N. WITT demnächst in der „Chemischen Industrie“ veröffentlicht werden.

Die Untersuchungen ARNDTS über das Baryumnitrit ließen es wünschenswert erscheinen, auch die anderen, meist wenig übereinstimmenden Angaben über Nitrite, von denen einwandsfreie Analysen nie gemacht sind, an der Hand chemisch reiner Präparate einer Prüfung zu unterziehen.

Baryumnitrit.

Das Baryumnitrit hat nach den Angaben von HAMPE, LANG, ZORN und MATUSCHEK die Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, A. FOCK fand die Formel $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. ARNDT erhielt durch Ausfällung des Baryumnitrits aus der wässrigen Lösung durch Alkohol und Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade ein Präparat, das etwas weniger Wasser enthielt, als der Formel $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

¹ *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 341.
Z. anorg. Chem. Bd. 35.

Alle Angaben stimmen darin überein, daß das Baryumnitrit luftbeständig und in Wasser leicht löslich ist. Da mir zur Darstellung anderer Nitrite das Baryumnitrit als Ausgangsmaterial diente, so stellte ich mir zunächst dieses nach der ARNDTSchen Methode dar.

I. Präparat. Das genau nach ARNDTS Angaben hergestellte, durch Alkohol ausgefällte, schneeweiße Pulver wurde in eine KrySTALLISIERSchale gebracht und im Vakuumexsikkator durch Abdunsten bei Zimmertemperatur vom Alkohol befreit. Die Analyse wurde in der von ARNDT angegebenen Weise durchgeführt und ergab:

Analysenresultate:					
	Gefunden:			Durchschnitt:	Berechnet für $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
	I.	II.	III.		
Salpetrige Säure:	37.17	37.26	—	37.22	37.20 %
Baryum:	55.40	55.46	—	55.43	55.52
Wasser:	7.37	7.26	7.40	7.34	7.28
				99.99	100.00 %

II. Präparat. Es wurden ebenso wie bei I. 150 g Silbernitrat und 66 g Natriumnitrit verwendet. Da trotz des Seesandzusatzes beim vorigen Male noch zusammenbackende Klümpchen von Silbernitrit, die sich mit einer Chlorsilberschicht überzogen hatten, zurückblieben, so wurde diesmal das Silbernitrit in eine Porzellanschale gebracht, mit Wasser übergossen und mit einem Pistill möglichst fein zerrieben. Darauf wurde es in einen Erlenmeyerkolben gespült, Seesand zugesetzt und wie I. weiter behandelt. Der Alkohol wurde auf einem mäßig erwärmten Wasserbade verjagt. Ich erhielt 85 g eines feinen, weißen, krystallinischen Pulvers. (Bei I. wurden nur 80 g erhalten.)

Analysenresultat:

NO_2 = 37.64 %

Ba = 55.64

H_2O = 6.72 (aus der Differenz).

III. Präparat. Es wurden 250 g Silbernitrat und 110 g Natriumnitrit zu Silbernitrit umgesetzt und dies nach II. weiter behandelt. Der Alkohol wurde im Trockenschrank bei 40—50° verjagt. Ich erhielt 145 g Baryumnitrit.

Analysenresultat:

NO_2 = 37.23 %

Ba = 55.44

H_2O = 7.33 (aus der Differenz).

Diese drei Präparate lösten sich in Wasser mit geringer Trübung auf, ihre Lösungen waren neutral und erwiesen sich als chlor- und silberfrei. Konzentrierte Lösungen sahen etwas gelblich aus.

Aus den Resultaten der Analyse folgt, daß das Baryumnitrit mit Wasser krystallisiert, daß es aber das Krystallwasser schon unter 100° teilweise verliert. Um mich darüber genauer zu informieren, erhitze ich 1 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Trockenschrank bei verschiedenen Temperaturen und erhielt folgende Werte:

Tabelle I.

Angewandte Substanz 1.000 g.

Nr.	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$.	Zeitdauer in Minuten	Verlust g	Gesamtverlust in $\%$
1	33 — 37.5	30	0.0010	0.10
2	48.5— 53	30	0.0018	0.28
3	59 — 61.5	30	0.0008	0.36
4	68 — 71.5	30	0.0286	3.22
5	78 — 82	30	0.0206	5.28
6	88.5— 93.5	30	0.0158	6.86
7	98.5—105.5	30	0.0082	7.68

Dieses so getrocknete Nitrit enthielt 39.56% NO_2 und 59.68% Ba, seine wässrige Lösung war trübe; das Nitrat hatte sich schon ein wenig zersetzt.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß das Baryumnitrit auf dem Wasserbade sein Krystallwasser allmählich vollständig verlieren würde. Ich dampfte eine wässrige, klar durchsichtige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wurde fein zerstossen und noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

0.3110 g des Pulvers lösten sich in Wasser klar auf und enthielten 0.1245 g NO_2 = 40.03%. Daraus rechnet sich $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ zu 99.76%. Das Präparat war also wasserfrei.

1 g Baryumnitrit $[\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Verlust 0.0738 g = 7.38%. Dieses getrocknete Nitrit wurde, mit Filtrierpapier bedeckt, an der Luft stehen gelassen. Es wurden alle drei Tage Wägungen gemacht, welche eine langsame Zunahme des Gewichts ergaben. Innerhalb 20 Tagen nahm das Gewicht zu um 3.10%.

Das krystallisierte Baryumnitrit ist an trockener Luft beständig, es zerfließt jedoch an feuchter Luft, im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure ändert sich sein Gehalt nicht.

Krystallographische Bestimmungen.

A. Fock¹ erhielt beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Baryumnitritlösung gute Krystalle bis zu 10 mm Gröfse, die sich bei der chemischen Untersuchung als wasserfrei erwiesen. Ich liefs eine klare wässerige Lösung in der Krystallisierschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und erhielt bis zu 15 mm lange, hexagonale Prismen, die Krystallwasser enthielten.

Um grofse, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, verfuhr ich folgendermassen: In einem weiten Reagenzglase wurde eine ziemlich konzentrierte Lösung des Baryumnitrits vorsichtig mit absolutem Alkohol überschichtet. An der Berührungsfläche von wässriger Lösung und Alkohol fällt dann eine feste Schicht von Baryumnitrit aus, die bis zu 5 mm dick ist und nach einigen Stunden selbst bei gelindem Schütteln festhaftet. Aus dieser Schicht heraus wachsen langsam von oben nach unten in die wässerige Lösung lange Krystalle hinein. Nach 14 Tagen konnte ich ein Wachsen der Krystalle nicht mehr beobachten, ich hebte deshalb die über der Nitritschicht befindliche Flüssigkeit ab und überschichtete von neuem mit absolutem Alkohol. Es gelang mir auf diese Weise, sehr gut ausgebildete, bis 38 mm lange Krystalle zu erhalten. Es sind wasserklare, vollkommen durchsichtige, hexagonale, sechsseitige Prismen mit sechsseitiger Pyramide.

Herr Professor Dr. MÜLLER vom mineralogischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin hatte die Güte, diese Krystalle krystallographisch zu untersuchen. Er kam zu folgendem Ergebnis:

„Die prismatisch entwickelten Krystalle erreichen eine Länge von über 30 mm und bisweilen 2 mm Dicke. Sie gehören dem hexagonalen System an und stellen die einfache Kombination $\infty P.P$ dar, wozu recht häufig noch die Basis $o P$ tritt. Die von A. Fock² angegebene Pyramide $\frac{1}{2}P$ konnte in keinem Falle beobachtet werden. Andererseits gibt aber A. Fock die Basis nicht an. Die Flächen sind stets in der vollen Anzahl vorhanden, Verzerrungen und damit Unterdrückung einzelner Pyramidenflächen sind selten.

¹ *Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral.* **17** (1890), 177.

² *Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral.* **17**, 182.

Die Prismenflächen sind oft schwach bauchig gekrümmt, eine Folge der oscillatorischen Kombination von Prisma und Pyramide, wodurch auch die feine, horizontale Streifung auf den Prismenflächen hervorgerufen wird. Der Winkel $\infty P:P$ wurde aus mehreren Messungen zu $18^{\circ}11'$ gefunden. A. Fock gibt ihn zu $19^{\circ}4'$ und RAMMELSBURG zu $18^{\circ}24'$ an. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.“

Löslichkeit des Baryumnitrits in Wasser.

Da in der Literatur nur angegeben ist, daß das Baryumnitrit sich leicht in Wasser löst, so suchte ich angenäherte Löslichkeitsbestimmungen zu machen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine heiße gesättigte Lösung von Baryumnitrit her und ließ dieselbe erkalten. Nachdem die Temperatur auf Zimmertemperatur gesunken war, schüttelte ich tüchtig um und ließ einen Tag stehen. Alsdann entnahm ich mit einer in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilten Pipette von der klaren Flüssigkeit einige Kubikzentimeter und ließ 1 ccm in ein Wägegläschen tropfen, bestimmte das spezifische Gewicht und titrierte darauf den Gehalt an salpetriger Säure; daraus berechnete ich den Gehalt an $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.

Die Löslichkeiten bei den anderen Temperaturen ermittelte ich, indem ich die Flasche mit der Lösung in ein Wasserbad brachte, $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwas höhere als die gewünschte Temperatur erhitze, dabei einige Male tüchtig umschüttelte, dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde sich ruhig absetzen und nun auf die bestimmte Temperatur abkühlen ließ. Dann entnahm ich mit der auf dieselbe Temperatur angewärmten Pipette einige Kubikzentimeter und verfuhr wie oben.

Ich ermittelte so folgende Löslichkeiten:

In 100 ccm Wasser lösen sich:		Spez. Gew. der Lösung:
bei 0°	58 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	1.40
20	63 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	1.45
25	71 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	1.50
30	82 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	(1.52)
35	97 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	1.61

Löslichkeit des Baryumnitrits in Gemischen von Alkohol und Wasser.

Die Angaben beziehen sich auf je 100 ccm Lösung. In je 10 ccm Lösung wurde der Gehalt an Baryum bestimmt, daraus wurde der Gehalt an Baryumnitrit $[\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ berechnet.

100 cem					Temperatur
Wasser mit 10 %	Alkohol	enthielt	gelöst	49.30 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	19.5
„ „ 20 „	„	„	„	29.30 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	21.0
„ „ 30 „	„	„	„	18.41 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	20.5
„ „ 40 „	„	„	„	13.33 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	20.5
„ „ 50 „	„	„	„	9.11 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	20.5
„ „ 60 „	„	„	„	4.84 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	20.0
„ „ 70 „	„	„	„	2.66 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	19.0
„ „ 80 „	„	„	„	0.98 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	19.5
„ „ 90 „	„	„	„	0.00 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	20.0
absoluter Alkohol	„	„	„	0.00 g Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	20.0

Strontiumnitrit.

MITSCHERLICH verreibt Silbernitrit mit der Auflösung von Strontiumchlorid, um Strontiumnitrit zu erhalten. K. FISCHER, LANG und HAMPE gewannen das Strontiumnitrit durch Glühen des Strontiumnitrats.

Das Strontiumnitrit ist nach MITSCHERLICH, LANG und HAMPE luftbeständig, nach K. FISCHER ist es hygroskopisch. LANG fand als Formel $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$, HAMPE $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es ist nach HAMPE und LANG schwer löslich in absolutem Alkohol, nach HAMPE leicht löslich in Alkohol von 90 %.

Zur Darstellung von reinem Strontiumnitrit verfuhr ich wie bei Baryumnitrit. 115 g Silbernitrat wurden mit 51 g Natriumnitrit zu Silbernitrit umgesetzt, das Silbernitrit durch Strontiumchlorid in Strontiumnitrit übergeführt, vom ausgeschiedenen Silberchlorid abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, filtriert und nochmals auf dem Wasserbade eingedampft. Die eben breiig werdende Masse wurde mit Alkohol übergossen und auf einer Filterplatte abgesogen. Nachdem noch einige Male mit Alkohol ausgewaschen war, wurde abgesogen und das erhaltene Pulver im Trockenschrank bei 50° vom Alkohol befreit.

Ich erhielt 42 g eines rein weißen, krystallinischen, seiden-glänzenden Pulvers, das sich in Wasser mit ganz schwacher Trübung leicht auflöste. Die Lösung war neutral und erwies sich als chlor- und silberfrei. Konzentrierte Lösungen sahen gelblich aus.

Das Strontium wurde in zwei Proben als Sulfat bestimmt. Eine abgewogene Menge wurde in einen Rosetiegel gebracht, in wenig Wasser gelöst, vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und zur Trockne abgedampft. Eine andere Probe

wurde zunächst getrocknet, dann im bedeckten Rosetiegel stark geglüht, der Rückstand war Strontiumoxyd.

0.2730 g Substanz enthielten 0.1269 g $\text{NO}_2 = 46.49\%$.
 0.3028 g Substanz enthielten 0.1413 g $\text{NO}_2 = 46.67\%$.
 0.5086 g Substanz enthielten 0.2371 g $\text{NO}_2 = 46.62\%$.
 0.2328 g Substanz gaben 0.2165 g SrSO_4 entspr. 0.1031 g Sr = 44.28%.
 0.2560 g Substanz gaben 0.2381 g SrSO_4 entspr. 0.1134 g Sr = 44.30%.
 0.4814 g Substanz gaben 0.2530 g SrO entspr. 0.2138 g Sr = 44.42%.
 1.0000 g Substanz verloren beim Erhitzen bis auf 122° 0.092 g an Gewicht = 9.24%.

1.3050 g wurden in einem Glasrohr im langsamen Luftstrome bis zum Schmelzen erhitzt, das Gewicht des dahintergelegten Chlorcalciumrohres nahm zu um 0.1201 g = 9.20%. Zur Absorption von Stickoxyden war eine glühende Kupferspirale eingeschaltet.

Analysenresultate.

				Mittel	Berechnet für $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$
Salpetrige Säure	46.49	46.67	46.62	46.59	46.58
Strontium	44.28	44.30	44.42	44.33	44.32
Wasser				9.20	9.10
				100.12	100.00

An trockener Luft ist das Strontiumnitrit beständig, in feuchter Luft zerfließt es, im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure ändert es sein Gewicht nicht.

1 g des Strontiumnitrits $[\text{Sr}(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]$ wurde im Trockenschrank bei verschiedenen Temperaturen getrocknet.

Nr.	Temperatur in $^\circ\text{C}$.	Zeitdauer in Minuten	Verlust in g	Gesamtverlust in %
1	44	30	0.0002	0.02
2	49—51	30	0.0004	0.06
3	57—61	30	0.0002	0.08
4	68—70.5	30	0.0014	0.22
5	78—84	30	0.0000	0.22
6	89—92	30	0.0000	0.22
7	97—105	30	0.0052	0.74
8	108—115	45	0.0452	5.26
9	118—122	45	0.0398	9.24*
10	119—122	30	0.0008	9.32

* Dieser Wert wurde als Wasserbestimmung genommen.

Das Strontiumnitrit gibt demnach beim Erhitzen sein Krystallwasser bedeutend schwerer ab wie das Baryumnitrit (und das später beschriebene Calciumnitrit); es verliert allmählich seinen Seidenglanz, eine geringe Zersetzung findet statt. Der Gehalt dieses bei 122° getrockneten Nitrits an NO_2 betrug 50.74%, entsprechend 99.06% $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$. 0.6562 g des getrockneten Nitrits wurden, mit Filtrierpapier bedeckt, an der Luft stehen gelassen, im Verlauf von 7 Tagen nahm das Gewicht zu um 8.88%.

Eine Lösung des Strontiumnitrits wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand wurde gepulvert und noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. 0.4544 g lösten sich in Wasser klar auf und enthielten 0.2125 g NO_2 , entsprechend 91.25% $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$. Es verbliebe ein Wassergehalt von 8.75%. Eine Lösung des Strontiumnitrits wurde bei gelinder Wärme (70—80°) eingedampft, als sich an der Oberfläche der Lösung ein Häutchen bildete, liefs ich erkalten. Es krystallisierten dünne, glashelle, glänzende Nadeln aus; sie wurden abfiltriert, zwischen Fließpapier abgepresst und 1 Tag über konzentrierter H_2SO_4 aufbewahrt. 0.4130 g davon lösten sich in Wasser klar auf und enthielten 0.1879 g NO_2 = 45.50%, entsprechend 89.77% $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$. Es verbliebe also als Differenz ein Wassergehalt von 10.23%.

LANG will so wasserfreie Nadelchen von Strontiumnitrit erhalten haben, er bestimmte den Wassergehalt durch Erhitzen auf 100°.

Verdunstet man eine wässrige Strontiumnitritlösung in der Krystallisierschale bei gewöhnlicher Temperatur, so krystallisiert es in kleinen Krystallen aus, die der Formel $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Krystallographische Bestimmungen.

Um gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, verfuhr ich, wie beim Baryumnitrit beschrieben. Die Lösung mußte stark konzentriert sein, da sich sonst die ausgefallene Salzschrift wieder auflöste. Aus dieser Schicht heraus wuchsen wasserhelle Krystalle von scheinbar tafelförmiger Gestalt, die sich aber bei genauer Besichtigung als zusammengewachsene Prismen erwiesen. Herr Prof. MÜLLER stellte folgendes fest: „Die Krystalle sind weniger gut ausgebildet als die des Baryumsalzes, indes konnte ihre Zugehörigkeit zum hexagonalen System zweifellos nachgewiesen werden. Sie stellen nur die Kombination ∞P und OP dar.“

Löslichkeit des Strontiumnitrits.

100 ccm wässriger Lösung enthalten gelöst bei 19.5° 62.83 g $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

100 ccm Alkohol von 90 % enthalten gelöst bei 20° 0.42 g $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

100 ccm absoluter Alkohol enthalten gelöst bei 20° 0.04 g $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Calciumnitrit.

MITSCHERLICH, FISCHER, LANG und HAMPE gewannen das Calciumnitrit durch Umsetzung von Silbernitrit und Calciumchlorid. Das salpetrigsaure Calcium ist nach MITSCHERLICH, FISCHER und LANG an der Luft zerfließlich, nach HAMPE luftbeständig. Es ist schwer löslich in absolutem Alkohol (LANG), leicht löslich in Alkohol von 90 % (HAMPE). Als Formel geben LANG und HAMPE $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ an.

Ich stellte das Calciumnitrit auf dem gleichen Wege wie das Baryum- und Strontiumsalz her. 140 g Silbernitrat und 60 g Natriumnitrit wurden mit einander umgesetzt. Das Silbernitrit wurde mit Calciumchlorid in Calciumnitrit übergeführt. Die Lösung des Calciumnitrits wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und filtriert. Auch aus konzentrierten Lösungen wurde durch reichlichen Zusatz von absolutem Alkohol das Calciumnitrit nicht ausgefällt, erst allmählich krystallisieren kleine Nadeln von Calciumnitrit aus. Die Lösung wurde deshalb auf dem Wasserbade zu einer breiartigen Masse eingedampft und dieser Brei unter stetem Umrühren bis zum Festwerden getrocknet. Der Rückstand wurde zerstoßen, mit Alkohol überschichtet und auf einer Filterplatte abgesogen, dreimal wurde mit absolutem Alkohol nachgespült. Das so erhaltene rein weiße, undeutlich krystallisierte Calciumnitrit wurde im Vakuumexsikkator von Alkohol befreit. Ich erhielt 35 g Substanz (I. Präparat).

Der abgesogene Alkohol wurde auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand wurde fein zerrieben und noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Ich erhielt 5 g eines feinen, schneeweißen Pulvers. (II. Präparat.)

Die Analyse des II. Präparats ergab:

$$\text{NO}_2 = 65.72 \%$$

$$\text{Ca} = 28.66$$

$$\text{H}_2\text{O} = 5.62 \text{ (aus der Differenz).}$$

Das I. Präparat bestand zum größten Teil aus harten, zusammenbackenden Klümpchen, ich pulverisierte es und bestimmte die sal-

petrige Säure zu 56.22 % entsprechend 80.68 % $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$. Es verbliebe ein Wassergehalt von 19.32 %. 1 g dieses Calciumnitrits wurde im Trockenschrank getrocknet.

Nr.	Temperatur in ° C.	Zeitdauer in Minuten	Verlust in g	Gesamtverlust in %
1	40—42	30	0.0316	3.16
2	47—51	30	0.0590	9.06
3	58—60	30	0.0014	9.20
4	68—72	30	0.0000	9.20
5	82	30	0.0058	9.78
6	88—91	30	0.0816	17.94
7	95—101	30	0.0196	19.90
8	98—101	30	0.0010	20.00

An der Luft und im Exsikkator verlor dieses Präparat an Gewicht. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß diese Substanz in bestimmter Krystallwassergehalt nicht zugesprochen werden konnte. Andererseits hatte das Calciumnitrit schon an der Luft und bei niedrigen Temperaturen an Gewicht verloren, es bestand ferner zum größten Teil aus harten, festen Klümpchen, denen der Alkohol mechanisch anhaftendes Wasser vielleicht nicht hatte entziehen können. Ich zerrieb deshalb das I. Präparat zu einem feinen Pulver und behandelte noch viermal mit absolutem Alkohol, den Alkohol verdunstete ich im Trockenschrank bei 40°.

In einer Probe bestimmte ich das Calcium in der üblichen Weise durch Ausfällung als Oxalat und Glühen des Oxalats. Eine andere Probe wurde im Rosetiegel durch verdünnte Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und zur Trockne eingedampft. Eine dritte Probe wurde im Porzellantiegel getrocknet und dann bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0.3012 g Substanz enthielten 0.1820 g NO_2 = 60.43 %.

0.4280 g Substanz enthielten 0.2581 g NO_2 = 60.30 %.

0.5268 g Substanz lieferten 0.1940 g CaO entspr. 0.1386 g Ca = 26.32 %.

0.3440 g Substanz lieferten 0.3094 g CaSO_4 entspr. 0.0910 g Ca = 26.44 %.

0.4096 g Substanz lieferten 0.1513 g CaO entspr. 0.1081 g Ca = 26.40 %.

1.2036 g Substanz wurden im Rohr bis zum Schmelzen erhitzt, das Gewicht des Chlorcalciumapparates nahm zu um 0.1586 g = 13.18 % H_2O .

1.0000 g Substanz wurden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gewichtsverlust 0.1316 g = 13.16 % H_2O .

Analysenresultate.

	Gefunden:			Durchschnitt	Berechnet für $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
	I.	II.	III.		
Salpetrige Säure	60.43	60.30	—	60.36	61.36
Calcium	26.32	26.44	26.40	26.39	26.65
Wasser	13.18	13.16	—	13.17	11.99
				99.92	100.00

Dieses Calciumnitrit löste sich mit geringer Trübung in Wasser leicht auf, die Lösung war neutral und erwies sich als chlor- und silberfrei. Konzentrierte Lösungen sahen gelblich aus. Im Exsikkator über H_2SO_4 verlor dieses Präparat etwas an Gewicht, an der Luft war es beständig, an feuchter Luft zerfloß es sehr schnell. 1 g des Calciumnitrits wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit Filtrierpapier bedeckt an der Luft stehen gelassen. Innerhalb 2 Tagen nahm das Gewicht zu um 14.83% , innerhalb des 3. Tages um 0.46% . Dann trat je nach der Temperatur des Zimmers bald eine kleine Abnahme, bald eine kleine Zunahme des Gewichtes ein.

Löslichkeit des Calciumnitrits.

100 ccm wässriger Lösung enthalten gelöst bei 20.5° 111.6 g $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 100 ccm Alkohol von 90% enthalten gelöst bei 20° 39.0 g $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 100 ccm absoluter Alkohol enthalten gelöst bei 20° 1.1 g $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Als ich zur Ausführung von Leitfähigkeitsbestimmungen 15 g des Calciumnitrits, das ich in einer mit Kork verschlossenen Flasche aufbewahrt hatte, in Wasser löste, blieb ein beträchtlicher Rückstand ungelöst und das Filtrat reagierte schwach alkalisch. Das Calciumnitrit hatte sich also zersetzt. — Vielleicht werden geringe Mengen Alkohol, die im Präparate verblieben waren, an der Zersetzung Schuld tragen. Auch ein Baryumpräparat (III.) hatte sich im Laufe der Zeit zersetzt, während alle übrigen Baryumpräparate unverändert blieben. — Ich mußte deshalb nochmals Calciumnitrit herstellen. Die wässrige Lösung wurde diesmal auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand zerstoßen und noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Ich überschichtete nun mit Alkohol von 98% , sog auf einer Filterplatte ab und spülte dreimal mit Alkohol nach. Das Calciumnitrit wurde bei 50° von Alkohol befreit, es enthielt etwas Chlorid.

0.3102 g Substanz enthielten 0.1902 g $\text{NO}_2 = 61.31\%$.
 0.7434 g Substanz lieferten 0.2814 g CaO entspr. 0.2018 g $\text{Ca} = 27.04\%$.
 2.9568 g Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Salpetersäure gekocht und das Chlor mit Silbernitrat ausgefällt. Es wurde abfiltriert, der Rückstand vom Filter mit Ammoniak in einen gewogenen Rosetiegel gelöst und abgedampft. Ich erhielt 0.00188 g AgCl entsprechend 0.0046 g $\text{Cl} = 0.13\%$ ($= 0.25\% \text{CaCl}_2$).

Analysenresultate.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
Salpetrige Säure	61.31 %	61.36
Calcium	27.04	26.65
Wasser	11.52 (aus der Diff.)	11.99
Chlor	0.13	

Das ursprüngliche Präparat, welches nach den Trockenergebnissen der Tabelle III den größten Teil seines Krystallwassers verloren hatte, nahm also aus dem Alkohol sein Krystallwasser wieder auf.

Dieses Calciumnitrit mit 0.25 % Calciumchlorid vermehrte innerhalb 3 Tagen sein Gewicht um 17.56 %, dann war je nach der Temperatur des Zimmers bald eine kleine Zunahme, bald eine kleine Abnahme des Gewichts zu beobachten. Ein Präparat mit ungefähr 2 % Calciumchlorid war innerhalb 10 Tagen zerflossen (s. die Angaben von MITSCHERLICH, FISCHER und LANG). Das chloridhaltige Calciumnitrit wurde noch sechs mal mit absolutem Alkohol digeriert; es erwies sich dann als chlorfrei.

Krystallographische Bestimmungen.

Eine Calciumnitritlösung in Alkohol von 50 % wurde in der Krystallisierschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das Calciumnitrit krystallisierte in kugeligen, harten Aggregaten aus, dieselben wurden einige Tage im Exsikkator aufbewahrt und entsprachen dann der Formel $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

In einem weiten Reagenzglase überschichtete ich eine konzentrierte wässrige Lösung mit absolutem Alkohol. An der Berührungsfläche fiel zunächst eine dünne Nitritschicht aus, die sich im Verlauf der nächsten Tage wieder vollständig auflöste. Ganz allmählich krystallisierten dann dünne, wasserklare bis 10 mm lange Nadelchen aus, es sind sechsseitige Prismen mit sechsseitigen Pyramiden. Nur wenn man gesättigte Lösungen mit Alkohol überschichtet, wird die ausgefallene Nitritschicht nicht wieder aufgelöst, es gelingt jedoch

nicht, grofse meßbare Krystalle zu erhalten. Die Zusammensetzung der Krystallnadeln entsprach der Formel $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$. Herr Prof. MÜLLER stellte fest:

„Die Krystalle dieses Salzes, wiewohl nur höchstens 10 mm lang und von sehr geringer Dicke, so daß sie mit dem Goniometer nicht mehr gemessen werden konnten, zeigten jedoch unter dem Mikroskop, wie auch schon unter einer scharfen Lupe, genau dieselbe Kombination wie das Baryumnitrit, ∞ P.P.O.P.

Die drei Nitrite der Erdalkalien gehören demnach der holödrischen Abteilung des hexagonalen Systems an, die sowohl an Mineralien wie bei künstlich gebildeten Verbindungen nicht gerade häufig, jedenfalls gegenüber den übrigen Krystallsystemen am seltensten vorkommt.

Die drei Salze stellen ohne Zweifel eine isomorphe Gruppe dar, was einwandfrei dadurch bewiesen wird, daß aus einer Lösung von Baryum- und Strontiumnitrit Mischkrystalle genau von der Kombination des Baryumsalzes auskrystallisierten.“

Magnesiumnitrit.

FISCHER, HAMPE, LANG stellten dieses Nitrit dar durch doppelte Umsetzung von Baryumnitrit mit Bittersalz. FISCHER trocknete über Schwefelsäure, LANG im Vakuum, HAMPE im Vakuum über Schwefelsäure. Das Magnesiumnitrit bildet nach FISCHER, HAMPE und LANG eine blätterige, krystallinische, zerfließliche, leicht zersetzliche Salzmasse, die sich nach FISCHER in absolutem Alkohol nicht löst, nach HAMPE dagegen leicht löst.

Als Formel gibt HAMPE $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LANG $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ an.

Ich setzte die Lösungen äquivalenter Mengen von Baryumnitrit $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ und Magnesiumsulfat $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miteinander um und filtrierte vom Baryumsulfat ab. Ein Teil des Filtrats wurde auf dem Wasserbade eingedampft; schon bei 60° entwickelten sich Stickstoffoxyde in grofser Menge.

Ein anderer Teil der Lösung wurde im Exsikkator über Schwefelsäure eingedunstet. Als nach mehreren Tagen die Masse breiartig geworden war, entwickelten sich Stickstoffoxyde, die sich durch den Geruch beim Öffnen des Exsikkators verraten. Diese breiartige Masse wurde mit Alkohol übergossen, ein Teil löste sich auf, ungelöst blieben schneeweiße Blättchen; sie wurden abfiltriert und

erwiesen sich als luftbeständig, sie sind in Wasser ebenfalls unlöslich. Ihr Gehalt an salpetriger Säure wurde ermittelt zu 32.73 %.

Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade bei 60° bis 70° eingedampft. Der Rückstand war nur teilweise in Wasser löslich.

Nun wurde eine frisch bereitete, konzentrierte wässrige Lösung im Vakuum eingedampft.

Ich wählte folgenden Apparat:

Der Fraktionierkolben *A* steht durch den Ansatz *B* in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe. In der bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasröhre *C* wurde ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffgases durch die Flüssigkeit geleitet, um jede oxydierende Wirkung des Sauerstoffes der Luft zu verhindern und das Stoßen der Lösung beim Eindampfen zu vermeiden. Durch einen Schraubenquetschhahn bei *D* konnte die Wasserstoffzuleitung geregelt werden. Da bei der Verdunstung eine starke Abkühlung des Kolbens stattfindet, wurde durch ein Wasserbad die Temperatur auf 25—30° erhalten. Mit zunehmender Konzentration färbte sich die Lösung gelblich, blieb aber klar. Als die Lösung nach 2½ Stunden zähflüssig geworden war, wurde sie durch Verstärkung des Wasserstoffstromes aufgebläht. Nach ½ Stunde hatte sich an den Wandungen des Kolbens eine schneeweiße, mattglänzende Masse abgesetzt. Ich ließ noch ½ Stunde absaugen und kratzte dann das Magnesiumnitrit aus dem Kolben heraus.

Dieses Magnesiumnitrit löste sich in Wasser und absolutem Alkohol klar auf, an der Luft zerfloß es sehr rasch.

0.2508 g Substanz enthielten 0.1375 g $\text{NO}_2 = 54.82\%$ (entsprechend 69.07% $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$).

0.2520 g Substanz gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0.0609 g MgO entspr. $0.0367\text{ g Mg} = 14.56\%$.

Analysenresultate.

Gefunden:		LANGS Formel $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
		entspricht
Salpetrige Säure	54.82	54.06 %
Magnesium	14.56	14.23
Wasser	30.62 (aus der Diff.)	31.71

Dieses Präparat wurde im Exsikkator über konzentrierter H_2SO_4 aufbewahrt. Es verlor an Gewicht

innerhalb	18 Stunden	5.37 %
„	weiterer 7	„ 1.24
„	„ 17	„ 0.48

Man hätte somit ein Präparat mit 23.23% Wasser. Das über Schwefelsäure getrocknete Magnesiumnitrit hatte seinen Glanz verloren; es löste sich aber in Wasser nicht mehr klar auf, es blieben dünne, durchscheinende Blättchen (jedenfalls von basischem Salz) ungelöst.

0.2084 g Substanz enthielten 0.1201 g $\text{NO}_2 = 57.63\%$; (entsprechend 72.79% $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$).

0.2532 g Substanz gaben beim Glühen 0.0692 g MgO ; entspr. $0.0417\text{ g Mg} = 16.47\%$ (entspr. 78.98% $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$).

Analysenresultate.

Gefunden:		HAMPES Formel: $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		entsprechend:
Salpetrige Säure	57.63	60.61 %
Magnesium	16.47	15.75
Wasser	25.90 (aus der Diff.)	23.64

MATUSCHEK¹ digerierte Magnesiumsulfat und Natriumnitrit mit Alkohol von 94% und dampfte die alkoholische Lösung im Vakuum-exsikkator ab. Er erhielt wasserhelle Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diese wasserhellen Krystalle blieben einige Wochen im Vakuum über Schwefelsäure stehen, sie wurden undurchsichtig und lösten sich nicht mehr klar in Wasser. Es blieb ein nicht unerheblicher Rückstand von Magnesiumoxyd ungelöst. In lufttrockenem Zustande und gut verschlossen aufbewahrt erlitt das

¹ Chemische Industrie 1902, S. 207 ff.

Magnesiumnitrit MATUSCHEKS gleichfalls eine langsame Zersetzung, zu bemerken am Geruch beim Öffnen des Präparatenglases. Ich bewahrte mein Magnesiumnitrit, welches über Schwefelsäure getrocknet war, in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen auf und konnte nie den Geruch von Stickstoffoxyden beim Öffnen wahrnehmen.

Man darf wohl annehmen, daß das Magnesiumnitrit mit $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert und daß es bei weiterem Trocknen über Schwefelsäure noch Krystallwasser abgibt, dabei aber schon ähnlich wie die Chloride des Magnesiums und Berylliums eine Zersetzung erleidet. Jedenfalls lassen sich sowohl die Formel von LIANG, wie auch die von HAMPE rechtfertigen.

Berylliumnitrit.

Die Lösungen äquivalenter Mengen von Baryumnitrit [$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] und Berylliumsulfat ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurden zusammengegeben. Es bildete sich zunächst eine gallertähnliche Masse von schmutziggelber Farbe. Erst beim Rühren mit einem Glasstabe ging plötzlich unter starker Erwärmung die Ausfällung des Baryumsulfates vor sich, es entwickelten sich zugleich Stickstoffoxyde in großer Menge. Trotz starker Kühlung hörte die Bildung von Blasen nicht auf, es wurde abfiltriert, das klare Filtrat trübte sich schon nach kurzer Zeit.

Zu einer Berylliumsulfatlösung, die stark gekühlt wurde, gab ich portionenweise Baryumnitritlösung, doch auch jetzt trat eine Entwicklung von Stickstoffoxyden ein; es wurde schnell abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es trat sehr rasch eine Trübung ein. Die trockene Masse liefs sich schwer aus dem Kolben herauskratzen, sie löste sich in Wasser und Alkohol nicht auf, sah rein weiß aus und war luftbeständig.

0.1278 g enthielten 0.0146 g $\text{NO}_2 = 11.43\%$. 0.0920 g gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0.0386 g $\text{BeO} = 0.0139$ g $\text{Be} = 15.11\%$. Das atomistische Verhältnis von Beryllium zu salpetriger Säure wäre aber im Berylliumnitrit 1:2; dagegen ergibt sich aus der Analyse unserer Substanz das Verhältnis 1:0.15. Das gesuchte Berylliumnitrit wurde also nicht erhalten.

Zinknitrit.

Die Lösungen äquivalenter Mengen von Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und Baryumnitrit [$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] wurden mit einander umgesetzt,

vom Baryumsulfat wurde abfiltriert. Schon bei Erwärmung auf $30-40^{\circ}$ entwickelte die Lösung Stickstoffoxyde. Aus der Lösung krystallisieren beim Verdunsten über Schwefelsäure glänzende Blättchen, die in Wasser und Alkohol sich nicht lösen. Sie enthalten keine salpetrige Säure.

Eine frisch hergestellte Lösung des Zinknitrits wurde im Vakuum eingedampft. Nach kurzer Zeit tritt eine Trübung der Lösung ein durch Abscheidung weißer Blättchen. Die trockene Masse liefs sich aus dem Kolben schwer herauskratzen, sie entwickelte in großer Menge Stickstoffoxyde, erkennbar an Farbe und Geruch. Ihr Gehalt an salpetriger Säure betrug 17.79% , nach Verlauf von 3 Tagen nur noch 3.70% . MATUSCHEK gibt an, daß er Zinknitrit von der Formel $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten habe. Es gelang uns nicht, seinen Angaben folgend, ein unzersetztes Präparat zu erhalten.

25.6 g Natriumnitrit und 52 g Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) wurden mit Alkohol übergossen und 3 Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Der Alkohol nahm einen gelblichen Farbenton an. Ich verdampfte die alkoholische Lösung im Vakuum bei 20°C . (s. Magnesiumnitrit).

Der zähe Rückstand entwickelte Stickstoffoxyde, deutlich erkennbar an Geruch und Farbe, er löste sich in Alkohol und Wasser nicht wieder klar auf. Zur Analyse wurden schnell zwei Proben abgewogen.

0.6794 g Substanz enthielten $0.3292\text{ g NO}_2 = 48.45\%$.

0.9650 g Substanz gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0.4662 g ZnO entsprechend $\text{Zn} = 38.82\%$.

Aus diesen Analysen ergibt sich das atomistische Verhältnis:

Dieses Präparat wurde 3 Tage im Exsikkator aufbewahrt, es enthielt dann noch 11.23% NO_2 , demnach hatte auch im Exsikkator eine starke Zersetzung stattgefunden.

20 g entwässertes Zinksulfat und 13 g Natriumnitrit wurden mit absolutem Alkohol 1 Tag lang digeriert. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuum bei 20° eingedampft.

Die zähe, klebrige, rein weiße Masse entwickelte Stickstoffoxyde, deutlich erkennbar an Farbe und Geruch, sie löste sich in Alkohol nicht mehr klar auf.

0.2618 g enthielten 0.1125 g $\text{NO}_2 = 42.97\%$.

0.4590 g lieferten 0.2342 g ZnO entspr. 0.1882 g $\text{Zn} = 41.00\%$.

Daraus folgt das atomistische Verhältnis:

$$\text{Zn} : \text{NO}_2 = 1 : 1.48.$$

Ein Präparat mit dem atomistischen Verhältnis 1 : 2 wurde also nicht erhalten. LANG gab als Formel $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HAMPE $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ an.

Kadmiumnitrit.

LANG erhielt das Kadmiumnitrit als blafsgelbe krystallinische Salzmasse, die an der Luft feucht wird und in wässriger Lösung sich leicht zersetzt. Als Formel gibt er $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ an.

Lösungen äquivalenter Mengen von Baryumnitrit $[\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ und Kadmiumsulfat ($\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$) wurden umgesetzt und vom Baryumsulfat abfiltriert. Die Kadmiumnitritlösung wurde im Vakuum bei 20—22° C. eingedampft. Mit zunehmender Konzentration wurde die Lösung gelblich, blieb aber klar durchsichtig. Der erhaltene rein weiße Rückstand löst sich in Wasser klar auf, es blieben dünne, glänzende Blättchen ungelöst. Die Lösung reagierte schwach alkalisch. Das Präparat verlor an der Luft, über Chlorcalcium und Schwefelsäure an Gewicht; es enthielt etwas Baryumnitrit.

0.2500 g Substanz enthielten 0.1051 g $\text{NO}_2 = 42.04\%$.

Daraus berechnet sich $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2$ zu 93.17%.

Eine Lösung von Kadmiumnitrit, welche weder Baryumnitrit noch Kadmiumsulfat im Überschuss enthielt, wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand war noch etwas feucht und schwach gelblich gefärbt, im Wasser war er nicht ganz klar löslich.

0.2500 g enthielten 0.0922 g $\text{NO}_2 = 36.86\%$ entsprechend 81.37% $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2$.

0.2500 g lieferten 0.1364 g CdO entsprechend 0.1193 g $\text{Cd} = 47.72\%$ entsprechend 86.95% $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2$.

Das atomistische Verhältnis berechnet aus den Analysen ist:

$$\text{Cd} : \text{NO}_2 = 1 : 1.87.$$

Das Kadmiumnitrit verlor im Exsikkator über Schwefelsäure

innerhalb	24 Stunden	14.24 %	
„ weiterer	72	„	2.44
„	72	„	1.86
„	72	„	0.94 an Gewicht.

Ein Präparat mit dem atomistischen Verhältnis $\text{Cd}:\text{NO}_2 = 1:2$ habe ich nicht erhalten.

Lithiumnitrit.

LANG gewann das Lithiumnitrit aus dem Silbernitrit durch Umsetzung mit Chlorlithium. Er fand, daß das Lithiumnitrit die Formel $\text{LiNO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ besitzt und an der Luft schnell zerfließt.

Äquivalente Mengen von Baryumnitrit $[\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ und Lithiumsulfat $(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ wurden gelöst und miteinander umgesetzt und von Baryumsulfat abfiltriert. Die Lösung, welche weder Lithiumsulfat noch Baryumnitrit im Überschuß enthielt, wurde auf dem Wasserbade eingedampft.

0.2030 g des fein zerriebenen weißen Pulvers enthielten 0.1693 g $\text{NO}_2 = 83.42\%$ (96.11% LiNO_2).

0.2834 g Substanz lieferten 0.2793 g Li_2SO_4 entsprechend 0.035 g Li = 12.55% Li. Es verbliebe ein Wassergehalt von 4.03%.

Einer Formel entsprach dieses Präparat nicht.

Das Lithiumnitrit löste sich in Wasser und Alkohol klar auf und zerfloß an der Luft sehr schnell. Da Baryumnitrit und Calciumnitrit ihr Krystallwasser schon bei niedrigen Temperaturen verloren hatten, war dasselbe beim Lithiumnitrit vorauszusetzen. Um das Lithiumnitrit mit dem richtigen Krystallwassergehalt zu erhalten, dampfte ich deshalb im Vakuum bei 30° ab. Als die Lithiumnitritlösung zähflüssig geworden war, ging die Verdunstung sehr langsam vor sich, selbst nach weiterem dreistündigen Absaugen und Steigerung der Temperatur bis auf 50° war das Lithiumnitrit noch nicht trocken, es liegt dies wohl daran, daß das Lithiumnitrit äußerst hygroskopisch ist.

Die noch feuchte Masse wurde im Exsikkator über frisch eingefüllter konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Nach einigen Tagen war das Lithiumnitrit zu einer festen harten Masse zusammengetrocknet, diese wurde zerstoßen und weiter getrocknet, nach 6 Tagen blieb das Gewicht konstant.

0.4068 g Substanz enthielten 0.3022 g $\text{NO}_2 = 74.28\%$.

0.3338 g Substanz lieferten 0.2934 g Li_2SO_4 entspr. 0.0375 g Li = 11.23%

0.4408 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtskonstanz 0.0627 g an Gewicht = 14.22%.

Analysenresultate.

	Gefunden:	Für $\text{LiNO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ berechnet:
NO_2	74.28	74.17 %
Li	11.23	11.33
Wasser	14.22	14.50
	<hr/> 99.73	<hr/> 100.00 %

Die Formel von LANG besteht demnach zu Recht. Eine alkoholische Lösung des Lithiumnitrits wurde mit Äther überschichtet, es krystallisierten dünne, glashelle Prismen ohne Pyramiden aus. Ich erhielt diese Krystallnadelchen in so geringer Menge, daß ich eine Analyse davon nicht ausführen konnte.

Thallonitrit.

Äquivalente Mengen von Thallosulfat und Baryumnitrit wurden in Wasser gelöst und umgesetzt, vom Baryumsulfat wurde abfiltriert.

Ein Teil der schwach gelblich gefärbten Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Die Lösung wurde bei zunehmender Konzentration hellgelb, zuletzt honiggelb, alsdann schieden sich Flocken eines gelben Niederschlages ab. Die Temperatur wurde zuletzt bis auf 50° gesteigert. Als Rückstand erhielt ich eine honiggelbe, undeutlich krystallinische, nicht pulverisierbare, zusammenbackende Masse, unter dem Mikroskope erkannte man baumartig verästelte Krystalle. Das Produkt war in Wasser vollkommen löslich, in absolutem Alkohol löste es sich nicht. Aus der wässerigen Lösung fiel bei reichlichem Zusatz von Alkohol ein hellgelber feiner Niederschlag; er wurde abfiltriert, nochmals in Wasser gelöst und wieder durch Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag war zuletzt nur noch ganz schwach gelblich gefärbt.

Das Präparat änderte beim Erhitzen bis auf 140° sein Gewicht nicht. Ich dampfte deshalb den zweiten Teil der Lösung auf dem Wasserbade ein. Zur Analyse des Thallonitrits verfuhr ich folgendermaßen: Zunächst wurde nach den Angaben von CARSTANJEN das Thallium bestimmt. CARSTANJEN¹ gibt an, daß die Bestimmung des Thalliums als Thallosulfat die sicherste und in den meisten Fällen anwendbare Methode sei. Das Thallosulfat ändert nach ihm selbst bei stundenlangem Glühen im Platintiegel sein Gewicht fast gar nicht und gibt bei der Bestimmung außerordentlich scharfe Resultate, zumal es wasserfrei und selbst ohne Dekrepitationswasser ist.

¹ *Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 657 f. u. 129 ff.

Thallonitrit wurde in einem Rosetiegel in wenig Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. Die Flüssigkeit wurde auf einer Asbestplatte abgedampft und die letzten Spuren Schwefelsäure über der Bunsenflamme abgeraucht, der Rosetiegel wurde dabei bedeckt gehalten. 0.2640 g Thallonitrit lieferten 0.2650 g Thallosulfat, entsprechend 0.2145 g Thallium = 81.26%.

Nun wurde der bedeckte Rosetiegel noch einmal 1 Stunde lang über der Bunsenflamme geglüht, ein Gewichtsverlust trat nicht ein. Dann wurde unter Wegnahme des Deckels noch $\frac{1}{2}$ Stunde geglüht, das Gewicht nahm ab um 0.0032 g.

Eine direkte Titration der salpetrigen Säure war nicht möglich, da Kaliumpermanganat auch auf die Thallosalze oxydierend wirkt. Es erwies sich deshalb als notwendig, aus der Lösung des Thallonitrits zunächst das Thallium auszufällen. CARSTANJEN bemerkt, daß Thallium aus seinen Oxydulverbindungen durch Kaliumpermanganat vollständig unter Bildung von Thalliumoxyd ausgefällt werden könne. Zunächst versuchte ich, aus einer Thallosulfatlösung das Thallium durch Permanganat auszufällen. Es fiel ein dichter dunkelbrauner Niederschlag, der sich indessen schwer absetzte und sich schlecht filtrieren liefs, das Ende der Ausfällung war kaum zu erkennen. Eine Thallosulfatlösung wurde mit Ammoniak versetzt und dann mit Permanganat behandelt. Der sich jetzt bildende Niederschlag war hellbraun, er ballte sich beim Rühren zusammen und setzte sich sehr rasch ab, das Ende der Reaktion war verhältnismäßig leicht zu erkennen, das Filtrat lief klar durch. Nun machte ich folgenden Versuch:

Ich stellte mir eine Lösung von Natriumnitrit her. 10 ccm dieser Lösung wurden mit Permanganat im Überschuß versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Oxalsäure zurücktitriert. Zur Titration der salpetrigen Säure wurden verbraucht 37.1 ccm Permanganat.

Zu einer Thallosulfatlösung setzte ich 10 ccm obiger Nitritlösung, gab darauf Ammoniak hinzu und fällte mit Permanganat aus, bis die letzten einfallenden Tropfen ihre rote Färbung behielten. Es wurde abfiltriert und einige Male ausgewaschen. Das Filtrat war schwach gelblich gefärbt und klar durchsichtig, es wurde mit Permanganat im Überschuß versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert, erhitzt und mit Oxalsäure zurücktitriert. Zur Titration der NO_2 wurden verbraucht 36.85 ccm Permanganat.

Es scheint also in der Tat auf diese Weise eine Bestimmung der salpetrigen Säure im Thallonitrit möglich zu sein.

Eine Lösung des Thallonitrits wurde mit Ammoniak versetzt, dann tropfenweise Permanganat hinzugegeben. Es fiel auch hier ein flockiger, hellgelber Niederschlag, der sich schnell absetzte und klar filtrieren liefs, das Ende der Reaktion war ziemlich scharf zu erkennen, die letzten einfallenden Tropfen der Permanganatlösung behielten ihre charakteristische Farbe.

Es wurden drei Bestimmungen gemacht und folgende Werte gefunden:

1. Das Filtrat war etwas schmutzig-gelb und nicht klar durchsichtig, es war augenscheinlich noch nicht alles Thallium ausgefällt. Die nun vorgenommene Titration ergab, dafs in 0.3136 g des Präparates $0.0581 \text{ g NO}_2 = 18.88\%$ enthalten war.

2. Das Filtrat sah hellrot und etwas trübe aus, es wurde nochmals filtriert und war nun klar durchsichtig hellrot, ein Überschuß von Permanganat war schon vorhanden. 0.1994 g Substanz enthielten $0.0357 \text{ g NO}_2 = 17.88\%$.

3. Das Filtrat war trübe und von hellgelber Farbe, es wurden nochmals 2 Tropfen Permanganatlösung hinzugegeben und filtriert. Das Filtrat war ganz schwach rötlich gefärbt. 0.2530 g des Präparates enthielten $0.04676 \text{ g NO}_2 = 18.48\%$.

Analysenresultate.

	Gefunden:			Durchschnitt:	Berechnet für
	I.	II.	III.		TlNO ₂ :
Salpetrige Säure	18.88	17.88	18.48	18.41	18.41 %
Thallium		81.26		81.26	81.59
Verlust beim Erhitzen bis auf 120°				0.10	
				99.77	100.00 %

Es ergibt sich daraus, dafs das Präparat in der Tat Thallonitrit war. Das Thallonitrit ist wasserfrei, seine Formel also TlNO₂.

1 g Thallonitrit wurde im Trockenschrank getrocknet.

Nr.	Temper. in °C.	Zeitdauer in Min.	Verlust	Verlust in %	Zunahme	Zunahme in %	Gesamtzu- nahme in %
1	65—70	30	0	—	—	—	—
2	75—80	30	0	—	—	—	—
3	85—91	30	0	—	—	—	—
4	96—105	30	0	—	—	—	—
5	110—120	30	0.0010	0.1	—	—	—
6	125—132	30	—	—	0.0012	0.12	0.12
7	135—140	30	—	—	0.0008	0.08	0.20
8	140—142	60	—	—	0.0024	0.24	0.44

Es tritt demnach bei höheren Temperaturen eine Oxydation des Thallonitrits ein.

Physikalisch-chemischer Teil.

Leitfähigkeitsbestimmungen.

Die Bestimmung der Leitfähigkeiten erfolgte nach der Methode von F. KOHLRAUSCH mit der WHEATSTONESchen Brücke und dem Telephon. Als Widerstandsgefäß wurde ein dem KOHLRAUSCH-GROTRIANSchen ähnliches, H-förmiges Gefäß mit festen Elektroden benutzt. Die Temperatur der Lösungen wurde durch einen Thermostaten auf 25° C. erhalten. Als Lösungsmittel für die Salze diente destilliertes Wasser, welches nochmals über Kalilauge destilliert war. Die Leitfähigkeit dieses Wassers wurde mit Hilfe des ARRHENIUSSchen Gefäßes bestimmt zu im Maximum $4 \cdot 10^{-6}$.

Die Kapazität c des Widerstandsgefäßes wurde mit $\frac{1}{10}$ KCl-Lösung ermittelt, sie wurde vor und nach Bestimmung der Leitfähigkeiten bestimmt und unverändert gefunden. Die Konzentration der gewählten Nitritlösungen wurde nach Bestimmung der Leitfähigkeit durch die Analyse ermittelt. Da bei verdünnten Lösungen geringe Analysenfehler die Werte beeinflussen, stellte ich mir vom Strontium- und Calciumsalz die Lösungen geringer Konzentration durch Verdünnung analysierter Lösungen her.

In der folgenden Tabelle bedeutet 1000 η die Anzahl Gramm-äquivalente [$\frac{1}{2}$ Ba(NO₂)₂H₂O u. s. w.] im Liter, $\kappa = \frac{C}{W}$ die Leitfähigkeit, $A = \frac{\kappa}{\eta}$ die Äquivalentfähigkeit.

Leitfähigkeiten des Baryumnitrits.

1000 η	κ	A
2.8200	0.1185	42
2.2848	0.1096	48
1.1654	0.0737	63.3
0.5960	0.0454	76.2
0.2536	0.0235	92.7
0.1350	0.0127	94.1
0.1188	0.0116	97.7
0.0564	0.0056	99.3
0.0114	0.0013	114.1
0.0055	0.00063	115.0

Leitfähigkeiten des Strontiumnitrits.

1000 η	κ	Λ
5.3645	0.1157	21.6
2.4482	0.1132	46.2
1.0897	0.0718	65.2
0.5563	0.0430	77.3
0.3447	0.0291	84.4
0.1215	0.0119	98.0
0.2345	0.0208	88.8
0.1172	0.0113	96.4
0.0586	0.00614	104.8
0.0293	0.00321	109.1
0.0147	0.00177	120.4
0.0073	0.00088	120.5

Leitfähigkeiten des Calciumnitrits.

1000 η	κ	Λ
2.3059	0.1101	47.7
1.4220	0.0843	59.3
0.6582	0.0496	75.4
0.3076	0.0262	85.2
0.1656	0.0153	92.4
0.3977	0.0381	78.0
0.1989	0.0177	89.1
0.0995	0.0095	95.1
0.0249	0.0027	110.0
0.0125	0.0014	110.4
0.0031	0.00038	122.6

Die Konzentrationen für das Baryumnitrit wurden sämtlich durch Analyse ermittelt.

Für das Strontiumnitrit sind die Konzentrationen von $\eta = 0.1172$, für das Calciumnitrit von $\eta = 0.1989$ an durch Verdünnung festgestellt.

Durch graphische Interpolation erhält man aus den gefundenen Zahlen die folgenden Werte. Bei der Rechnung nach Gramm-äquivalent in Kubikzentimeter der Lösung wird $m = 1000 \eta$.

(Siehe Tabelle, S. 409.)

Die Leitfähigkeiten der drei Erdalkalimetalle sind also ungefähr gleich. Vergleicht man die Leitfähigkeiten der Nitrite der Erd-

1000 η	A		
	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	$\frac{1}{2}\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$	$\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$
5.0		23.9	
4.0		31.8	
3.0	40.3	40.8	
2.5	45.5	46.0	45.5
2.0	51.3	51.8	51.2
1.5	58.1	58.8	58.0
1.0	66.4	67.6	66.4
0.8	70.9	71.9	70.6
0.6	76.0	76.0	75.5
0.4	83.0	82.1	81.0
0.2	92.1	92.5	88.5
0.1	99.0	99.0	96.0
0.05	105	105	103
0.01	114	120.4	116
0.005	115	121	120
∞	122	125	124

alkalimetalle mit denen der Nitrate, so findet man für die Nitrite ein höheres Leitvermögen, z. B.:

	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}_2)_2, \frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{2}\text{Sr}(\text{NO}_2)_2, \frac{1}{2}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_2)_2, \frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
$A_{1.0}$	66.4	44.7	67.6
$A_{0.1}$	99.0	80.8	99.0
$A_{0.01}$	114.0	101.8	120.4

Andere Forscher fanden, daß die Alkalinitrite gleichfalls besser leiten wie die Alkalinitrate, z. B.:

	KNO_2	KNO_3	NaNO_2	NaNO_3
$A_{1/32}$	147.7	128.0	110.0	108.2
$A_{1/1024}$	166.9	141.8	125.3	120.1

Überführungszahlen für das Baryumnitrit.

Die Bestimmung der Überführungszahl erfolgte mit dem JAHN'schen Apparat, als Anode diente eine Kadmiumstange.

Da die Bestimmung der salpetrigen Säure nicht ratsam erschien, weil der elektrische Strom aus dem Nitrit Nitrat, Ammoniak u. s. w.

Das ausgeschiedene Silber wog 0.3070 g, entsprechend 0.1955 g Ba. Die Konzentration der Mittelschicht hatte sich nicht geändert. Aus der Analyse der ursprünglichen Lösung berechnet sich für 186.4300 g Lösung ein Baryumgehalt von 0.6453 g.

186.4300 g Lösung	enthielten vor der Elektrolyse	0.6453 g Ba
186.4300 g	„ „ nach „ „	0.5658 g Ba
	es wurden also übergeführt	0.0795 g Ba.

Die Überföhrungszahl des Ba ist also $\frac{0.0795}{0.1955} = 0.4066$.

Daraus folgt die Überföhrungszahl des Anions 0.5934.

Als Durchschnittswert aus den zwei Versuchen erhält man:

Überföhrungszahl des Kations	0.4123
„ „ Anions	0.5877.

Für jede Lösung, deren Leitvermögen und deren Wanderungsverhältnis der Ionen bekannt ist, berechnen sich bekanntlich die Beweglichkeiten nach den Formeln:

$$n A = l_A$$

$$(1-n) A = l_K.$$

Es bedeutet n die Überföhrungszahl des Anions, $(1-n)$ die Überföhrungszahl des Kations. A ist das Leitvermögen bei der betreffenden Konzentration, l_A und l_K sind die Beweglichkeiten der Ionen. Die Überföhrungszahlen wurden bestimmt für Lösungen, von denen die eine 0.0643, die andere 0.0506 normal war. Als Leitvermögen A kann wohl deshalb ohne Bedenken der Wert für $A_{0.05} = 105$ eingesetzt werden.

$$l_A = 0.5877 \cdot 105 = 61.71$$

$$l_K = 0.4123 \cdot 105 = 43.29.$$

Die Beweglichkeit des NO_2 -Ions wäre also 61.71, während sie für das NO_3 -Ion für dieselbe Konzentration zu 53.4 gefunden ist. Mithin erklärt sich das höhere Leitvermögen der Nitrite gegenüber dem der Nitrate vornehmlich durch die größere Beweglichkeit des NO_2 -Ions.

In neuerer Zeit sind mehrere interessante Arbeiten erschienen, in denen die Gefrierpunktserniedrigungen von Salzlösungen bei verschiedenen Konzentrationen mit möglichster Genauigkeit bestimmt

wurden, um aus ihnen den bekannten VAN'T HOFF'schen Faktor i zu berechnen und mit dem aus der ARRHENIUS'schen Ionentheorie berechneten Faktor $1 + (n-1)\alpha$ zu vergleichen. Um zu diesen Untersuchungen einen kleinen Beitrag zu liefern, wurden die Gefrierpunkte von 2 norm. und $\frac{1}{5}$ norm. Baryumnitritlösung im BECKMANN'schen Apparate bestimmt.

Die Gefrierpunktserniedrigung ergab sich:

$$\text{für } 2 \frac{\text{Ba(NO}_2)_2}{2} \text{ zu } 3.931^\circ \text{ C.}$$

$$\text{für } \frac{1}{5} \frac{\text{Ba(NO}_2)_2}{2} \text{ zu } 0.479^\circ \text{ C.}$$

Das spezifische Gewicht war bei 21° :

$$\text{für } 2 \frac{\text{Ba(NO}_2)_2}{2} = 1.1604$$

$$\text{für } \frac{1}{5} \frac{\text{Ba(NO}_2)_2}{2} = 1.0017.$$

Also enthielt die 2 norm. Lösung in 50 ccm 11.4740 g $\text{Ba(NO}_2)_2$ auf 46.5456 g Wasser und die $\frac{1}{5}$ norm. Lösung 1.1474 g $\text{Ba(NO}_2)_2$ auf 48.9358 g Wasser.

Aus der Formel $M = \frac{K g}{\Delta G}$, worin K eine Konstante, Δ die Gefrierpunktserniedrigung, g das Gewicht der gelösten Substanz und G das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet, ergibt sich

$$\text{für 2 norm. Lösung } M = 97.4016$$

$$\text{„ } \frac{1}{5} \text{ „ „ } M = 99.7581.$$

Da das Molekulargewicht $\text{Ba(NO}_2)_2 = 229.4$ ist, so wird

$$i = \frac{M \text{ Berechnet}}{M \text{ Gefunden}} = \frac{229.4}{97.4016} \text{ bzw. } \frac{229.4}{99.7581};$$

$$i \text{ für 2 norm. Baryumnitritlösung} = 2.54$$

$$i \text{ „ } \frac{1}{5} \text{ „ „} = 2.48;$$

i ist für Baryumnitrat nach den Messungen von RAOULT von ARRHENIUS zu 2.19 berechnet worden, es wären danach die Nitrite stärker dissoziiert wie die Nitrate, was wiederum zur Erklärung des höheren Leitvermögens der Nitrite gegenüber den Nitraten dienen kann.

Zum Schluß möchte ich noch Herrn Privatdozent Dr. ARNDT, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, sowie dem Vorsteher des elektrochemischen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. v. KNORRE, in dessen Institut diese Arbeit 1901—1902 ausgeführt wurde, für ihr stetes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank abstaten.

Charlottenburg, Elektrochem. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule, April 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1903.