Die Verf. geben deshalb folgende Vorschrift: 0,4 g reines Kaliumpermanganat werden in 1 l doppelt destilliertem Wasser in einem ganz reinen mit demselben Wasser ausgespülten Gefäss gelöst und 36 Std. lang bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur erhalten, wobei in den Hals des Kolbens ein mit einem Uhrglas bedeckter Trichter eingesetzt ist, um das Kondenswasser zurücktropfen zu lassen. Man lässt nach dem Abkühlen über Nacht stehen und filtriert ohne die ausgetriebenen Manganoxyside aufzurühren, unter schwachem Saugen durch einen mit ausgeglühtem Asbest beschickten Büchnertrichter und bewahrt die Lösung in einem mit Glasstopfen verschlossenen Gefäss im Dunkeln auf. Selbstverständlich müssen auch der Trichter und alle Gefässe mit doppelt destilliertem Wasser ausgewaschen sein.

Wenn die Manganoxyside die Asbestschicht des Trichters verstopfen, löst man sie mit heisser konzentrierter Salzsäure und wäscht ohne den ungelöst gebliebenen Anteil aufzurühren, mit doppelt destilliertem Wasser aus.

Nachdem die Permanganatlösung 2—3 Tage gestanden hat, stellt man sie gegen $\frac{n}{50}$ -Oxalsäure ein. 0,1261 g reine kristallisierte Oxalsäure werden zu 100 ccm gelöst und davon 10 ccm mit 10 ccm 10%iger Schwefelsäure (der vorher Permanganatlösung bis zur schwachrosa Färbung zugesetzt war) versetzt und bis deutlich rot titriert. Von dem Verbrauch zieht man die Menge Permanganat ab, welche das gleiche Volumen des zur Lösung der Oxalsäure versetzten Wassers mit gleich viel Schwefelsäure bis zur Erreichung desselben Farbentons verbrauchen.

Die Verf. zeigten durch Beleganalysen, dass unter Einhaltung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln Permanganatlösungen von grosser Haltbarkeit hergestellt werden können.

W. Fresenius.

Die Wiedergewinnung des Jods¹⁾ aus den Analysenrückständen hat bei dem gegenwärtigen hohen Jodpreis besondere Wichtigkeit.

Zur Aufarbeitung von Jodrückständen, speziell den Jod und Jodid enthaltenden Lösungen von jodometrischen Bestimmungen empfiehlt F. Arndt²⁾ die Behandlung mit Sauerstoff unter Zusatz von etwas Nitrit zu der angesäuerten Lösung, so dass das Stickoxyd als Sauerstoffüberträger dient.

Die Abscheidung des Jods erfolgt in einer grossen Flasche, welche mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Letzterer trägt ein bis nahe auf den Boden der Flasche reichendes Rohr. Dieses ist mit einem nicht zu kurzen Gummischlauch mit dem Einleitungsrohr einer leeren Waschflasche verbunden. Durch das kurze Rohr der letzteren wird aus einem Gasometer³⁾ Sauerstoff eingeleitet.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrift, **32**, 463 (1893); **37**, 244 (1898). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **52**, 1131 (1919). — ³⁾ Auch wenn man Bombensauerstoff verwendet, was die Regel sein wird, muss derselbe der Druckregulierung wegen in einen Gasometer ungefüllt werden.

Man beschickt die Flasche mit der Jodrückstandslösung, die sie nicht mehr als halb füllen soll, säuert mit roher konz. Schwefelsäure an, füllt den Gasraum bei lose aufliegendem Stopfen mit Sauerstoff, schliesst den Gasometerhahn, gibt ein wenig Nitritlösung in die Flasche bis der Gasraum intensiv rot erscheint und setzt nun den Stopfen fest auf und öffnet den Gasometerhahn. Die Jodlösung absorbiert nun sofort oder nach ganz leichtem Umschwenken Sauerstoff. Man schüttelt nun zuerst vorsichtig, dann stärker und länger. Man kann dabei fühlen, in welchem Maß der Sauerstoff verbraucht und eingesaugt wird. Von Zeit zu Zeit unterbricht man das Schütteln und beobachtet, ob der Sauerstoff noch stark absorbiert wird und ob der Gasraum noch rot gefärbt ist. Wenn letzteres nicht der Fall ist, so hat sich (verursacht durch den Stickstoffgehalt des Sauerstoffs oder durch zu weit gehende Reduktion der Nitrosedämpfe) indifferentes Gas gebildet. Man öffnet dann für einen Augenblick den Stopfen und fügt, wenn nicht schon hierdurch allein der Übelstand behoben wird, noch etwas Nitritlösung zu.

Infolge von zeitweiligem Überdruck in dem Reaktionsgefäß bei zu plötzlichen Änderungen des Schüttelns kann etwas von der Flüssigkeit in die leere Waschflasche übertreten. Die Absorption des Sauerstoffs, bzw. der Überdruck des Gasometers treibt dieselbe aber alsbald zurück.

Wenn beim Schütteln die Flüssigkeit die Wände nicht mehr gelbfärbt und keine Sauerstoffabsorption mehr eintritt, ist die Reaktion beendet. Man überzeuge sich davon durch Zusatz von etwas Nitritlösung nach dem Absetzen des Jods. Man dekantiert die überstehende Flüssigkeit ab und sammelt das schwere Jod von mehreren Operationen in einem Rundkolben. Enthalten die Jodrückstände Äther, so setzt sich das Jod besonders gut kompakt ab. Ist viel Äther vorhanden, so bildet sich eine schwere Flüssigkeit. Durch Einblasen eines Luftstroms in den Rundkolben lässt sich der Äther entfernen. Wenn in den Rückständen keine organischen Substanzen (Stärke) vorhanden waren, kann man das Jod ohne weiteres absaugen, trocknen und sublimieren, anderenfalls (und das dürfte die Regel sein) destilliert man es durch einen in den Rundkolben eingeleiteten Wasserdampfstrom ohne Kühler in einen verkorkten grossen Erlenmeyerkolben, der in einem von Wasser durchflossenen Gefäß befestigt ist. Der Kork des Erlenmeyerkolbens trägt noch ein $\frac{1}{2}$ m langes Steigrohr. Das Jod setzt sich an den Wänden kompakt an und löst sich beim Schütteln und Kühlen ab. Es wird mit dem Glasstab zerdrückt und unter Anpressen abgesaugt. Um es von Wasser zu befreien, das es hartnäckig festhält, erhitzt man das gepulvert auf dem Boden einer flachen Porzellanschale ausgebreitete Jod auf dem schwach siedenden Wasserbad. Die Porzellanschale bedeckt man mit einer Uherschale. An der Unterseite derselben kondensiert sich Wasser und etwas Jod. Sie wird öfters ausgewechselt und in ein Becherglas abgespült und abgetrocknet. Wenn man einen beim Abspülen überall festhaftenden Jodanflug erhält, ist das Jod trocken.

Auch durch Trocknen in Vakuum neben Chlorkalzium bei gelinder Wärme (50—70°) kann man das Wasser entfernen. Will man das Jod, das eigentlich schon rein und trocken ist, noch sublimieren, so kann man es in ein grosses Becherglas bringen, das auf einem mit Asbestpapier belegten Drahtnetz erhitzt wird. In das Becherglas wird ein von Wasser durchflossener Kjeldahlkolben, dessen Durchmesser nur wenig kleiner als der des Becherglases ist, einige Zentimeter über die Jodsicht eingehängt. Beschlägt er sich anfangs noch mit etwas Wasser, so wird dies, wie oben beim Trocknen angegeben, abgespült. Wenn man ein $\frac{1}{2}$ —1 cm dickes Sublimat von trockenem Jod erhalten hat, sticht man es von dem Kolben ab. Das Becherglas bedeckt man mit zwei Asbestplatten mit halbkreisförmigem Ausschnitt für den Kolbenhals. Am Ende muss man vorsichtig erhitzen, damit das Becherglas nicht springt.

Zur Gewinnung des Jods und Quecksilbers aus den Rückständen von Nesslerischer Lösung empfiehlt William Clifford¹⁾, dieselben in einem Sammelgefäss mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure zu versetzen und die überstehende Flüssigkeit von dem sich ausscheidenden Merkurijodid abzugießen. Hat man eine genügende Menge des letzteren gesammelt, so bringt man sie auf 200 g des Jodids mit 20 g Eisenspänen und 500 ccm destilliertem Wasser zusammen und erwärmt auf dem Wasserbad. Quecksilber scheidet sich ab und das Jod geht als Ferrojodid in Lösung. Man filtriert die grüne Lösung ab und kocht sie oder lässt sie über Nacht auf dem Wasserbad stehen. Man fällt aus der nun rot gewordenen Lösung das Eisen mit Alkalikarbonat oder -hydroxyd aus. Man gewinnt 85—90 % des Quecksilbers und ein (nach doppelter Fällung des Eisens) reines Alkalijodid. W. Fresenius.

Am Licht haltbare Silberlösung erhält man nach F. Liebert²⁾, wenn man die Lösung des Salzes so lange dem Licht aussetzt, bis alle organischen Substanzen zersetzt sind und sie dann durch Asbest filtriert. Solche Lösungen ändern auch beim Aufbewahren in gewöhnlichen Flaschen ihren Titer innerhalb eines Jahres nicht. W. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Einen Vorschlag zur Vereinbarung einheitlicher Analysemethoden für Roheisen und Stahl hat A. Marinot³⁾ gemacht. Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs: 1. Methode Wiborgh: Man versetzt 0,5—5 g Eisen im Kolben mit 15 ccm 30 % iger Kupfersulfatlösung, 100 ccm Chrom-Schwefelsäuremischung (75 ccm nachstehender Chromsäurelösung, 425 ccm H₂O, 500 ccm H₂SO₄ von 66° Bé.), 13 ccm Chromsäurelösung (500 g krist. CrO₃, 500 ccm H₂O, 10 ccm

1) Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, T, 179 (1918). — 2) Chem. Weekbl. **16**, 74 (1919); durch Chem. Zentrbl. **90**, II, 886 (1919). — 3) Ann. Chim. anal. appl. [2] **1**, 5; durch Chem. Zentrbl. **90**, Techn. Teil 643 (1919).