mittelst zweier Platinelektroden eintretenden Strom zersetzt wird und einem darüber befindlichen Sammelgefäss für das aufsteigende Gas. In dem Maasse, wie dies entwickelt wird, strömt es durch eine feine Oeffnung aus¹⁾ und liefert, angezündet, eine sehr heisse Stichflamme, deren Länge sich durch Regelung der Gasentwicklung je nach Wunsch einstellen lässt. Man soll auf diese Art eine wesentlich heissere Flamme erhalten als bei Anwendung von Leuchtgas. Reductionswirkungen werden sich mit dieser Flamme nur in geringem Maasse erzielen lassen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber**.

Zur Bestimmung der Halogene. Im Anschluss an die früheren zusammenfassenden Referate²⁾ berichten wir vorläufig abschliessend über diesen Gegenstand.

Eines der bekanntesten Verfahren zur Trennung des Broms oder des Jods vom Chlor besteht darin, die gewogene Mischung von Chlor- und Bromsilber, beziehungsweise Jodsilber im Chlorstrome vollständig in Chlorsilber überzuführen und die erfolgte Gewichtsabnahme zu bestimmen.

Ed. Nihoul³⁾ hat nun versucht, ob sich das Chlor hierbei nicht durch gasförmigen Chlorwasserstoff ersetzen lasse. Es ergab sich, dass die Umwandlung des Bromsilbers in Chlorsilber zwar vollständig quantitativ erfolgt, dass man jedoch bei grösseren Mengen von Bromsilber (0,1 bis 0,4 g) den Chlorwasserstoffstrom eine Stunde lang einwirken lassen muss, während die Umwandlung im Chlorstrome durchschnittlich nur fünf Minuten erfordert.

Jodsilber wird durch Chlorwasserstoff nicht vollständig in Chlorid übergeführt.

¹⁾ Trotz der Ergänzung der Beschreibung durch eine Abbildung ist aus dem Original nicht klar ersichtlich, ob die Gase sich getrennt ansammeln und durch einen Daniell'schen Hahn erst im Moment der Verbrennung mischen, oder ob sie aus einem Mischgefäss ausströmend die Flamme liefern.

²⁾ Diese Zeitschrift **34**, 599, 752 und **35**, 200.

³⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 441.

Nach G. Vortmann¹⁾ lassen sich Chlor, Brom und Jod quantitativ auf elektrolytischem Wege bestimmen, wenn man, unter Anwendung alkalischer Lösungen der Haloidsalze, als Anode ein Silberblech benutzt, von welchem die Halogene unter Bildung von Halogensilber aufgenommen werden.

Bei der Bestimmung des Jods verfährt der Verfasser in folgender Weise: Die wässrige Lösung des Jodids wird mit einigen Gramm Seignettesalz und dann mit 10 — 20 cc zehnpcentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit, deren Gesamtvolumen 100—150 cc beträgt, befindet sich entweder in einer Krystallisirschale oder Platinschale; im ersteren Falle wendet man als Kathode ein rundes Platinblech von etwa 5 cm Durchmesser an, im letzteren Falle dient die Schale selbst als Kathode. Als Anode verwendet man eine runde Scheibe (5 cm Durchmesser) aus chemisch reinem Silberblech oder auch aus Feinsilber; in einigen Fällen benutzte der Verfasser auch eine eben so grosse, galvanisch mit Silber überzogene Platinscheibe. Zur Zersetzung genügt eine einzige Accumulatorzelle; die elektromotorische Kraft betrug also etwa zwei Volt; die während der Elektrolyse gemessene Stromstärke entsprach 0,03 — 0,07 Ampère. Sowie der Strom geschlossen wird, bedeckt sich die Anode mit einer dünnen, citronegelben Schicht von Jodsilber. Die Elektrolyse ist beendet, wenn in einer Probe der Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisbar ist. Besser aber ist es, nach Verlauf einiger Stunden die mit Jodsilber bedeckte Anode durch eine neue Anode zu ersetzen und die Elektrolyse so lange fortzuführen, bis sich keine Gewichtszunahme der Anode mehr zeigt. Beträgt die Jodmenge mehr wie 0,2 g, so ist das Auswechseln der Anode sogar nothwendig, da die mit Jodsilber bedeckte Anode sonst kein Jod mehr aufzunehmen vermag. Zur Ermittlung der Gewichtszunahme hebt man die Anode aus der Flüssigkeit heraus, spült sie mit Wasser, dann mit Alkohol ab, trocknet sie vorsichtig über einer Bunsen'schen Flamme und erhitzt nun allmählich stärker, bis das Jodsilber eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Ist das Blech der Anode dünn, so erhitzt man das Jodsilber, bis es geschmolzen ist; hierauf lässt man die Anode zwischen zwei Uhrgläsern im Exsiccator erkalten und wägt. Bei Anwendung einer Elektrode aus reinem Silber (oder eines mit Silber überzogenen Platinblechs) entspricht die Gewichtszunahme fast der aufgenommenen Jodmenge. Um letztere

¹⁾ Monatshefte für Chemie **15**, 280.

jedoch genau zu bestimmen, ist es nothwendig, auch die Gewichtszunahme der Kathode zu ermitteln.

Es wird nämlich durch den galvanischen Strom eine sehr geringe Menge des Silbers von der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen. Um die Gesammtmenge des gelösten Silbers zu fällen, muss man nach Entfernung der Silberanode eine Platinelektrode in die Flüssigkeit tauchen, den Strom noch etwa eine Stunde lang durch letztere hindurchgehen lassen und dann erst die Kathode waschen, trocknen und wägen. Die Gewichtszunahme der Kathode betrug bei Anwendung einer Anode aus reinem Silber, wenn die Elektrolyse über Nacht fortgesetzt wurde, 1—1,5 *mg*; wurde eine Anode aus Feinsilber genommen, so wog das an der Kathode gefällte Metall (in diesem Fall fast ausschliesslich Kupfer) 5—6 *mg*. Die Summe der Gewichtszunahme beider Elektroden entspricht nun genau der vom Silber aufgenommenen Jodmenge.

Was die Anode betrifft, so ist es das Beste eine solche aus reinem Silber anzuwenden, weil auf dieser das Jodsilber am leichtesten haftet. Eine Anode aus Feinsilber hat nur den einzigen Nachtheil, dass sich von ihr mehr auflöst. Wendet man ein versilbertes Platinblech als Anode an, so hängt es von der Silbermenge ab, wie viel Jod man im besten Falle darauf niederschlagen kann; bei 0,7 *g* Silber und etwa 0,2 *g* Jod blättert der Ueberzug von Jodsilber schon beim Auswaschen leicht ab. Man kann allerdings in diesem Falle die abgefallenen Theile auf einem Uhrglase sammeln und nach dem Auswaschen und Trocknen auf die bereits getrocknete Anode überführen; durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen des Jodsilbers erhält man einen fest haftenden, gleichmässigen Ueberzug. Der Hauptnachtheil des mit Silber überzogenen Platinblechs besteht aber darin, dass der Ueberzug aus Jodsilber bei dem Erhitzen über der Flamme mit Geknistern birst, wodurch Theilchen fortgeschleudert werden können. Das Trocknen muss daher in diesem Falle äusserst vorsichtig geschehen.

Das Erhitzen der Jodsilberschicht bis zur Dunkelrothfärbung, noch besser bis zum Schmelzen, muss aus dem Grunde vorgenommen werden, weil das Silber der Anode durch den elektrischen Strom zum Theil in Superoxyd übergeht, welches erst bei höherer Temperatur zersetzt wird. Wollte man die Anode bei 100—120° C. trocknen, so würde man ein zu hohes Resultat finden. Der Verfasser theilt folgende Beleganalysen mit:

Angewandt Jodkalium	Gefunden Jod	
0,2918 g	0,2233 g	76,52 %
0,2992 „	0,2286 „	76,403 „
0,2222 „	0,1697 „	76,372 „
0,1780 „	0,1358 „	76,292 „
0,2445 „	0,1870 „	76,482 „

Die Rechnung ergibt für Jodkalium 76,427 % Jod.

Bei dieser Bestimmung des Jods ist es gleichgültig, ob dasselbe als Jodid oder als jodsaures Salz in der Lösung enthalten ist. Der Zusatz von weinsaurem Alkali zu der Lösung ist nothwendig um die Ablösung des Jodsilbers zu verhindern. Wendet man eine Flüssigkeit an, welche ausser Jodalkali nur Natronlauge enthält, so lösen sich geringe Theilchen des gebildeten Jodsilbers von der Anode ab; dasselbe geschieht, wenn an Stelle der Natronlauge eine Lösung von Natriumcarbonat angewandt wird, in letzterem Falle selbst bei Anwesenheit von weinsaurem Alkali.

Die benutzten Anoden lassen sich leicht regeneriren, indem man sie als Kathoden in eine Cyankaliumlösung taucht, wodurch das Jodsilber wieder reducirt wird. Nach dem Abspülen mit Wasser und Abreiben des schwammig gewordenen Silbers sind sie wieder zu einer neuen Jodbestimmung brauchbar.

Der Verfasser hat bereits vorläufig festgestellt, dass sich das beschriebene Verfahren auch zur Bestimmung des Broms und Chlors anwenden lässt, und beabsichtigt diese Methode zur Bestimmung der Halogene noch weiter auszuarbeiten.

C. Meineke¹⁾ hat sich mit dem Verhalten des Jodcyans zu Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron in saurer und neutraler Lösung beschäftigt.

Eine Lösung von Jodcyan (0,3—0,4 g) wurde mit reichlich 1 g Jodkalium und 1 cc Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung bestimmt. Hierbei bildete sich als Oxydationsproduct des Thiosulfats nur Tetrathionat entsprechend der Formel:

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie 2, 157.

Auch in neutraler Lösung wird das Jodcyan durch Thiosulfat vollständig reducirt, doch verläuft die Reaction in ganz anderer Weise, indem sich eine reichliche Menge Sulfat bildet. Bei der Titration einer wässrigen Lösung von Jodcyan wurde dieselbe mit Jodkalium versetzt und so lange Thiosulfatlösung hinzugefügt, bis keine erneute Jodausscheidung mehr eintrat, was längere Zeit in Anspruch nahm und den Endpunkt der Reaction unsicher erscheinen liess. Es wurde daher als vortheilhafter befunden, dass man, nachdem der Verbrauch an Thiosulfatlösung in der sauren Jodcyanlösung bestimmt war, der neutralen Lösung etwa 84 Procent dieser Menge hinzufügte und dann den kleinen Ueberschuss an Thiosulfat nach schwachem Ansäuern mit $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung zurücktitrirte.

Nach den Versuchen des Verfassers treten 3 Molecüle Jodcyan bei saurer Titration mit 6 Molecülen, bei neutraler dagegen nur mit 5 Molecülen Thiosulfat in Wechselwirkung, und es bildet sich bei fehlender freier Säure auf 3 Molecüle Jodcyan 1 Molecül Schwefelsäure.

Diese Reactionen benutzt Meineke¹⁾ zum Nachweis und zur Bestimmung des Jodcyans im Jod.

Die Reaction, welche das »Arzneibuch für das deutsche Reich« zur Prüfung des Jods auf Cyan vorschreibt, beruht auf der Bildung von Berlinerblau, und die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaction scheint nach Versuchen des Verfassers bei 1 Theil Cyan auf 54000 Theile Wasser zu liegen. Etwa die doppelte Empfindlichkeit besitzt die neue Prüfungsmethode.

Setzt man zu der neutralen, Jodcyan enthaltenden Jodlösung einige Milligramme Jodkalium²⁾ und sehr verdünnte, etwa $\frac{1}{100}$ normale Thiosulfatlösung, bis die Gelbfärbung fast verschwunden ist, und alsdann klare Stärkelösung, so erhält man eine Jodstärkereaction, welche viel stärker ist, als der geringen Menge freien Jods entspricht. Einige Uebung und Erfahrung im jodometrischen Arbeiten lässt diesen Unterschied im Verhalten zwischen einer jodcyanhaltigen und einer davon freien Lösung deutlich erkennen. Weiter macht sich Jodcyan an der nach kurzer Zeit wieder erscheinenden Jodstärkereaction, nachdem vorher vollständige Entfärbung eingetreten war, erkennbar. Die Jodstärke

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 2, 165 und 168.

2) Dieser Zusatz hat den Zweck die Jodstärkereaction empfindlicher zu machen.

hat aber jetzt einen röthlichen Ton, während reine Jodlösung bei der geringen Menge des vorhandenen Jodkaliums eine rein blaue Farbenreaction gibt.

Ein weiteres Mittel zur Erkennung des Cyans im Jod beruht darauf, dass in der durch Thiosulfat reducirten Lösung durch einen Tropfen verdünnter Chlorbaryumlösung ein Niederschlag, beziehungsweise eine Trübung, von schwefelsaurem Baryt entsteht, wenn Jodcyan vorhanden gewesen war. Die Trübung tritt um so unverkennbarer hervor, wenn man eine in gleicher Weise behandelte Lösung von reinem Jod mit ihr vergleicht. Hatte sich auch eine solche getrübt, so liegt dies an der Unreinheit des unterschwefligsauren Natrons.

Das verschiedene Verhalten des Jodcyans bei der Titration in saurer und in neutraler Lösung ermöglicht auch eine quantitative volumetrische Bestimmung der relativ nur sehr geringen Menge von Cyan im Jod. Um die Anwendbarkeit der Methode zu beweisen, wurden aliquote Mengen von Jod- und Jodcyanlösung, beide von bekanntem Gehalte und bestimmtem Gewichte, sauer und neutral mit Thiosulfatlösung titirt und der Cyangehalt in Milligrammen nach der folgenden Formel berechnet:

$$\frac{6 T (A - A^1) 25,97}{253,06} \text{ oder } 0,61338 T (A - A^1).$$

Es bedeuten T die Milligramme Jod, welche einem Cubikcentimeter Thiosulfatlösung bei der Titerstellung äquivalent gefunden wurden, A die Cubikcentimeter Thiosulfat, welche bei saurer Titration, A¹ die Cubikcentimeter Thiosulfat, welche bei neutraler Titration des zu untersuchenden Jods verbraucht wurden. Die Moleculargewichte des Jods und des Cyans sind zu 253,06, beziehungsweise 25,97 angenommen.

Bei Anwendung der Methode benutzt man zweckmässig die von Meineke¹⁾ beschriebene Ring-Nonius-Bürette, oder auch die von M. Ripper²⁾ empfohlene Wägebürette. Die Titration in saurer Lösung muss bei geringer Acidität und bei möglichst abgekürzter Dauer der Säurewirkung ausgeführt werden, damit die Gefahr einer Jodausscheidung aus Jodkalium durch Salzsäure vermieden wird.

Auf gewichtsanalytischem Wege ergibt sich die Menge des Cyans durch Bestimmung des Baryumsulfats, welches sich aus der ohne Säure-

1) Diese Zeitschrift **32**, 457.

2) Diese Zeitschrift **32**, 457.

zusatz durch Thiosulfat reducirten Lösung fällen lässt. Diese Methode ermöglicht zwar die Anwendung grösserer Mengen von Jod, doch gibt dieselbe um so schwankendere Resultate, je reicher die zu fällende Sulfatlösung an Salzen ist. Keinenfalls darf versäumt werden, den geglühten schwefelsauren Baryt sorgfältig zu reinigen, ehe er gewogen wird.

Ein anderer Uebelstand liegt in der Verunreinigung des käuflichen unterschwefligsauren Natrons durch Sulfate. Auch wenn die Lösung des Salzes durch Chlorbaryum direct nicht gefällt wird, ist damit die Abwesenheit von Sulfaten nicht bewiesen, da, wie R. Fresenius¹⁾ gezeigt hat, Baryumsulfat in unterschwefligsaurem Natron löslich ist. Nach der Oxydation durch Jod zu Tetrathionat lässt sich die Schwefelsäure untrüglich nachweisen. Die Cyanbestimmung durch Baryumsulfatwägung bedingt also die Ausführung eines blinden Versuchs mit einem cyanfreien Jod unter Berücksichtigung des so gefundenen Baryumsulfats.

Ein Vergleich der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate ergibt, dass die gewichtsanalytische Bestimmung hinsichtlich der Genauigkeit und Sicherheit erheblich hinter der maassanalytischen zurückbleibt, dass aber auch die gewichtsanalytische Bestimmung immerhin noch brauchbare Resultate liefert.

Bei der Bestimmung des freien Chlors neben unterchloriger Säure, welch' letztere durch Leiten eines langsamen Chlorstroms über eine 2,5 m lange Schicht gut geglühten Quecksilberoxyds dargestellt wurde, absorbirten G. Lunge und P. Naef²⁾ das Gasgemenge in einer Lösung von Jodkalium, welche eine bestimmte Menge $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure enthielt. Die zugesetzte Säure wird durch die Einwirkung von freiem Chlor auf Jodkalium nicht verändert, wohl aber durch die unterchlorige Säure, indem sich die Umsetzungen nach folgenden Gleichungen vollziehen:

Bestimmt man daher nach Beendigung der Absorption das ausgeschiedene Jod titrimetrisch mit Thiosulfatlösung und die noch vorhandene freie Säure alkalimetrisch mit $\frac{1}{10}$ Normallauge, so lässt sich sowohl die Menge der unterchlorigen Säure als auch diejenige des Chlors berechnen.

¹⁾ Diese Zeitschrift **30**, 459.

²⁾ Annalen der Chemie **219**, 133.

Diese Reaction lässt sich nach Th. Salzer¹⁾ auch zur Prüfung des Chlorwassers auf einen etwaigen Gehalt an unterchloriger Säure anwenden. Hat man ein von Säure freies Chlorwasser, so müssen 25 cc desselben, mit 10 cc $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure und einem Gramm Jodkalium versetzt, nach dem Austitriren des freien Jods durch unterschwefligsaures Natron 10 cc $\frac{1}{10}$ Normalalkali zur Neutralisation erfordern. Ein Minderverbrauch an $\frac{1}{10}$ Normallauge würde die Gegenwart einer äquivalenten Menge von unterchloriger Säure zu erkennen geben.

Umständlicher würde sich die Prüfung gestalten, wenn das Chlorwasser bereits freie Säure enthält; es müsste dann zunächst deren Menge nach dem Schütteln mit überschüssigem Quecksilber bestimmt und mit in Rechnung gezogen werden.

Die zum Nachweis der unterchlorigen Säure im Chlorwasser von E. Kock²⁾ empfohlene Reaction scheint nach den Erfahrungen von Salzer nicht glatt zu verlaufen. Kock schüttelt nämlich das zu prüfende Chlorwasser mit überschüssigem metallischem Quecksilber; es bildet sich dann unlösliches Quecksilberchlorür und, falls neben Chlor unterchlorige Säure vorhanden ist, ein schwer lösliches Oxychlorid, dessen Gegenwart sich im Filtrate durch Schwefelwasserstoff nachweisen lässt.

Zur Bestimmung des Chlors und der Salzsäure in einem Gemenge beider Gase, wie solches bei der gewöhnlichen Chlorbereitung oder namentlich bei dem Deacon-Process erhalten wird, leitet W. Younger³⁾ die Gase durch eine Lösung von arseniger Säure. Die Menge des Chlors berechnet sich hierbei aus der verbrauchten arsenigen Säure, während sich die vorhandene Chlorwasserstoffsäure in derselben Lösung durch Titration mit Silbernitratlösung bestimmen lässt.

Der Verfasser benutzt als Absorptionsgefäß einen Glaszylinder von etwa 50 cm Höhe und 2,2 cm Weite. Die Glasröhre, durch welche die Gase in den Cylinder eintreten, ist am unteren Ende mit einem dünnen Baumwollstoff überbunden, damit sich die Gase in der Flüssigkeit möglichst vertheilen. Man bringt in den Cylinder 100 cc einer Lösung von arseniger Säure in Wasser, welche 1 g Chlor entsprechen und mit einer ganz geringen Menge schwefelsaurer Indigolösung gefärbt werden. An den Absorptionscylinder ist eine Waschflasche mit Jodkaliumlösung an-

1) Pharm. Zeitung 1890, No. 53. — Pharm. Centralhalle 11 (N. F.), 547.

2) Pharm. Zeitung 1890, No. 46. — Pharm. Centralhalle 11 (N. F.), 547.

3) Journ. of the Society of Chem. Industry 8, 88.

geschlossen und diese weiter mit einem als Aspirator dienenden Kasten¹⁾ verbunden. Das Einschalten der Jodkaliumlösung, welche gleichwie die Indigolösung als Indicator dient, ist nicht unbedingt erforderlich, bietet jedoch die Sicherheit, dass kein Chlor unabsorbirt entweicht, im Falle die Gase die Lösung der arsenigen Säure zu rasch passiren sollten.

Bei Ausführung eines Versuchs gibt sich die Beendigung der Reaction zunächst durch eine schwache Färbung der Jodkaliumlösung und gleich darauf durch eine Entfärbung der Indigolösung zu erkennen. An dem Aspirator kann man alsdann das durchgesaugte Gasvolumen ablesen, in welchem die der angewandten arsenigen Säure entsprechende Menge Chlor, 1 g, enthalten ist. Das in der Jodkaliumlösung gebildete freie Jod entspricht meist nur 0,006 bis 0,018 g Chlor.

Zur Bestimmung der Salzsäure werden 10 cc der Absorptionsflüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung titirt, wobei zu berücksichtigen ist, dass die bei der Oxydation der arsenigen Säure durch das absorbirte Chlor gebildete Salzsäure 28,2 cc Silberlösung erfordert. Ein etwaiger Mehrverbrauch ist daher auf Salzsäure umzurechnen und ergibt mit zehn multiplicirt die in dem durchgesaugten Gasvolumen enthaltene Salzsäure.

Um in dem bei dem Deacon-Process erhaltenen Chlorgase die Menge des Chlors und der Salzsäure bei beständigem Absaugen während 24 Stunden zu bestimmen, leitet Younger die Gase unter Anwendung einer Bunsen'schen Pumpe und eines Gasmessers in zwei Flaschen, welche eine Lösung von Natronhydrat enthalten. Vor dem Eintritt in diese beiden Flaschen passiren die Gase eine zwei Liter Wasser enthaltende Flasche. In dieser wird die vorhandene Salzsäure und ein Theil des Chlors absorbirt, während der Rest des Chlors in der Aetznatronlösung zur Absorption gelangt. Die Menge des Chlors ergibt sich durch Titration aliquoter Theile der Wasser- und der Aetznatronlösung. Zur Bestimmung der Salzsäure wird ein Theil der Wasserlösung durch Einblasen von Luft vollständig vom Chlor befreit und alsdann in einem abgemessenen Volumen der Lösung die vorhandene Salzsäure durch Titration mit Silberlösung bestimmt.

¹⁾ Der Verfasser benutzt einen hohen viereckigen Kasten, welcher mehrere englische Cubikfuss fasst und mit einem Wasserstandszeiger versehen ist. Nach dem Stande des letzteren werden die verschiedenen Graduirungen abgelesen, welche auf dem Kasten zu beiden Seiten des Wasserstandszeigers angebracht sind. Die eine Graduirung zeigt das durchgesaugte Gasvolumen an, während die zweite den Gehalt des Gases an Chlor in grains per Cubikfuss sofort angibt.

Lösungen, welche sich bei der Elektrolyse von Chloriden ergeben, enthalten bekanntlich das Chlor in verschiedenen Verbindungsformen. So enthält eine wässrige Lösung von Chlornatrium nach der Elektrolyse neben Chlornatrium Natriumhypochlorit und Natriumchlorat; steigt während der Elektrolyse die Temperatur auf etwa 50—55° C., so wird die Lösung hauptsächlich Chlornatrium und Natriumchlorat enthalten.

Bei der Bestimmung des Chlors in solchen Lösungen benutzt L. M. Norton¹⁾ die folgenden Methoden:

Zur Bestimmung des Chlors, welches in Form von Hypochlorit vorhanden ist, werden etwa 25 cc der Lösung in üblicher Weise mit einer Lösung von arsenigsaurem Natron von bekanntem Gehalte titirt. Die titrirte Lösung bringt man alsdann auf ein Volumen und bestimmt in einem aliquoten Theil nach Zufügen von etwas Kaliumchromat das Chlorid durch Titration mit Silberlösung. Das durch letztere Titration ermittelte Chlor entspricht dem in der ursprünglichen Lösung vorhandenen Chlorid und Hypochlorit, und lässt sich somit die Menge des ersteren aus der Differenz berechnen.

Zur Bestimmung des gesammten Chlors erscheint es am einfachsten, das Hypochlorit und das Chlorat zu Chlorid zu reduciren. Die Reduction der Chlorate gelingt nach Norton am besten, wenn man die Lösung einige Minuten lang mit einem Ueberschusse von wässriger schwefliger Säure zum Kochen erhitzt, mit oder auch ohne Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure. Die Brauchbarkeit des Verfahrens erwies der Verfasser, indem er Bestimmungen mit reinem chlorsaurem Kali ausführte. Die Lösung wurde hierbei nach starkem Ansäuern mit Salpetersäure durch schweflige Säure reducirt, der Ueberschuss der letzteren durch Kochen entfernt und das gebildete Chlorid titrimetrisch mit Silberlösung bestimmt. Da sich bei der Reduction stets freie Säure bildet und die Lösung daher unter allen Umständen sauer reagirt, hat Norton bei der Titration mit Silberlösung die Volhard'sche Methode in Anwendung gebracht.

Nach Bestimmung des gesammten Chlors lässt sich das als Chlorat vorhandene Chlor leicht berechnen, wenn man das durch die vorherigen Bestimmungen ermittelte Chlor, welches in Form von Chlorid und Hypochlorit zugegen ist, in Abzug bringt.

¹⁾ Journal of Analytical and Applied Chemistry 6, 274.

Die Summe des in Form von Hypochlorit und von Chlorat vorhandenen Chlors lässt sich auch ermitteln, indem man die Lösung nach bekannter Methode auf eine Jodkaliumlösung einwirken lässt und die Menge des in Freiheit gesetzten Jods bestimmt, oder auch weiter in der Weise, dass man eine saure Lösung von Eisenoxydulsalz von bekanntem Gehalt hinzufügt, einige Minuten in einer Atmosphäre von Kohlensäure zum Kochen erhitzt und schliesslich das noch vorhandene Eisenoxydul durch Titration mit Permanganat- oder Kaliumbichromatlösung bestimmt.

Die erwähnten Methoden können auch zur Anwendung kommen bei der Untersuchung von Lösungen, wie solche erhalten werden, wenn Chlor in Alkalihydratlösungen eingeleitet wird, desgleichen bei der Untersuchung von Chlorkalk, falls die Bestimmung des Gesamtchlors und des Chlorids erwünscht ist.

M. Rosenbaum¹⁾ empfiehlt zur Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit und Chlorat die folgenden Methoden und nimmt hierbei den häufig vorkommenden Fall an, dass in einer Lösung Calciumchlorid, Calciumchlorat, Calciumhypochlorit und eventuell auch freies Chlor vorhanden sind.

Zur Bestimmung des Chlorats wird zunächst ein bestimmtes Volumen der Lösung gekocht, um das freie Chlor zu entfernen und das Hypochlorit zu zerstören. Das letztere zerfällt hierbei nach der Formel: $3 \text{ Ca Cl}_2 \text{ O}_2 = 2 \text{ Ca Cl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$. Nach vollständiger Abkühlung wird eine völlig oxydfreie Eisenoxydulsalzlösung im Ueberschusse zugesetzt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und gekocht. Die zu verwendende Eisenlösung enthält zweckmässig in 10 cc 1 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon.

Würde man nach dem Vertreiben des freien Chlors and Zerstören des Hypochlorits ohne Abkühlung sofort schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon und Schwefelsäure zusetzen, so würden die Resultate zu niedrig ausfallen durch rasch frei werdendes Chlor, das statt zu oxydiren weggekocht würde. Nach beendeter Oxydation wird mit einer genau gestellten, etwa $\frac{1}{10}$ normalen Permanganatlösung der Ueberschuss an Oxydul zurückbestimmt, worauf man die Summe des vorhandenen und des aus Hypochlorit gebildeten Chlorats leicht berechnen kann, so dass die Möglichkeit

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 80.

bleibt, später nach Bestimmung des Hypochlorits das in der ursprünglichen Lösung vorhandene Chlorat abzuleiten.

Zur Bestimmung des Chlorcalciums wird ein bestimmtes Volumen der ursprünglichen Lösung gleichfalls gekocht und hierauf mit $\frac{1}{10}$ Normal-silberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator titriert; bei der Berechnung ist natürlich zu berücksichtigen, dass aus dem Hypochlorit, entsprechend obiger Gleichung, Chlorid entstanden ist.

Die Bestimmung des Calciumhypochlorits erfolgt in üblicher Weise nach der Methode von Penot durch Titration eines bestimmten Volumens der ursprünglichen Lösung mit einer Lösung von arseniger Säure in kohlensaurem Natron.

Bei dieser Probe wird allerdings auch das freie Chlor mit bestimmt, dessen Menge jedoch meist sehr gering ist.

W. Spring und Ed. Bourgeois¹⁾ hatten die Vermuthung ausgesprochen, dass sich bei der Einwirkung von Jod auf schweflige Säure oder deren Salze vielleicht Dithionsäure bilden könne, wenn die Reaction unter gemässiger Oxydation durchgeführt würde.

Als N. Sokolow und P. Maltshewski²⁾ mittheilten, dass es ihnen thatsächlich gelungen sei, bei der Einwirkung von genügend verdünnter Jodlösung auf saures schwefligsaures Natron Dithionsäure zu erhalten, wiederholten Spring und Bourgeois die Versuche der vorgenannten Forscher unter den verschiedensten Bedingungen, konnten jedoch nie eine Spur von Dithionsäure nachweisen.

R. Otto³⁾, welcher von A. Hohl gleichfalls die Versuche wiederholen liess, bestätigte zwar anfangs die Behauptung von Sokolow und Maltshewski, hat aber bei einer späteren Wiederholung seiner Versuche⁴⁾ seine anfängliche Ansicht zurückgenommen und gibt zu, dass die schweflige Säure durch Jod bei hinreichender Verdünnung vollständig in Sulfat übergeführt wird.

Bei der maassanalytischen Bestimmung des freien Chlors im Chlorwasser werden bekanntlich unrichtige Resultate erhalten, wenn man das Chlorwasser in Natriumcarbonatlösung einfliessen lässt, dann Jodkalium zufügt und das frei werdende Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

1) Bulletin de la société chimique de Paris [3. Sér.] **47**, 151.

2) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 2058.

3) Archiv d. Pharm. **229**, 171.

4) Archiv d. Pharm. **230**, 1.

Die Fehlerquelle dieser Methode ist nach F. Mohr auf die Bildung von Jodsäure zurückzuführen.

C. Friedheim¹⁾, welcher das Verhalten des Chlors gegen Natriumcarbonat aufzuklären suchte, liess Chlorwasser von genau bekanntem Gehalte in eine Lösung von Natriumcarbonat einfließen und bestimmte die Menge des freien Chlors durch Titration mit arseniger Säure. Die Bestimmungen ergaben bei zu starker Concentration der Natriumcarbonatlösung und bei erhöhter Temperatur zu niedrige Resultate, welche ohne Zweifel durch die Bildung von Chlorat zu erklären sind.

Auch wenn man Chlorwasser in verdünntere Lösungen von Natriumcarbonat einfließen lässt und nach Zusatz von Jodkalium das frei werdende Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt, findet man nicht entfernt die angewandte Menge Chlor. Würde diese Fehlerquelle lediglich durch die Bildung von Hypojodit und von Jodat bedingt sein, so müsste beim Ansäuern der durch Thiosulfat entfärbten Lösung die durch gebildetes Jodat, beziehungsweise Hypojodit, gebundene Menge Jod wieder frei werden und sich dann durch wiederholte Titration der fehlende Theil ergeben.

Dies ist jedoch nicht der Fall. Wohl aber wird fast genau die theoretische Menge Jod gefunden, wenn man nach Zusatz des Chlorwassers zum Carbonat diese Lösung sofort in eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Jodkalium fließen lässt und darauf das frei gewordene Jod bestimmt.

Hieraus folgt, dass, abgesehen von der Bildung von Sauerstoffsäuren des Jods, eine weitere Fehlerquelle in der directen Titration bei Gegenwart von Natriumcarbonat liegen muss. Dieselbe besteht darin, dass in alkalischer Lösung durch Jod ein Theil des Thiosulfats zu Sulfat oxydirt wird. Da dann nach der Gleichung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4 \text{J}_2 + 10 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8 \text{NaJ} + 10 \text{NaHCO}_3$ ein Molecül Thiosulfat achtmal so viel Jod zerstört, als bei der Bildung von Tetrathionat, so lässt sich aus der verbrauchten Menge Thiosulfat allein die Menge des freien Jods nicht ermitteln; hierzu ist vielmehr die Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure erforderlich. Richtige Resultate werden daher erhalten, wenn man zunächst in alkalischer, hierauf in angesauerter Lösung mit Thiosulfat titrirt und dann weiter die gebildete Schwefelsäure bestimmt. Aus der letzteren ergibt sich diejenige Menge Thiosulfat, für welche nicht ein, sondern acht Molecüle Jod in Rechnung zu bringen sind.

¹⁾ Zeitschrift f. anorg. Chemie 4, 145

Das Verhalten einer titrirten Jodlösung gegen Carbonate ist bereits eingehend von G. Topf¹⁾ studirt worden. Derselbe führt die geschilderten Erscheinungen auf die Bildung von Hypojodit zurück, welches in alkalischer Lösung eine Oxydation des Thiosulfats zu Sulfat bewirke. Nach Friedheim ist diese Ansicht nicht zutreffend, was sich nach demselben auch gut dadurch beweisen lässt, dass man durch Ausschütteln des freien Jods mit Chloroform und darauf folgende Titration das Arbeiten in alkalischer Lösung ganz vermeidet und erst nach Entfernung des freien Jods ansäuert, um den oxydirten Theil zu ermitteln. Hierbei wird in Folge Ausschlusses des Natriumcarbonats der wahre Gehalt an freiem Jod gefunden.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung kleiner Mengen von Chlor gelingt es nach Fr. Stolba²⁾ das Chlorsilber in einem Platintiegel als metallisches Silber zur Wägung zu bringen, ohne dass der Tiegel im geringsten angegriffen wird.

Das Chlorsilber (bis 80 mg) wird auf einem grösseren Schleicher-Schüll'schen Filter gesammelt und dasselbe nach dem Trocknen so zusammengefaltet, dass der in der Spitze befindliche Niederschlag in einer mehrfachen Papierschicht eingeschlagen ist. Das Filter wird alsdann in dem bedeckten Platintiegel sehr langsam bis zum Verkohlen erhitzt, die Kohle alsdann bei Luftzutritt und schwachem Glühen verbrannt und das zurückbleibende schwammige Silber gewogen. Das gewogene Silber muss sich in Salpetersäure vollständig lösen.

Zur Bestimmung des Chlors in Chloriden schlagen G. Linossier und M. Lignon³⁾ vor, das abgeschiedene Chlorsilber durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen und die frei werdende Salzsäure acidimetrisch zu bestimmen. Der in Wasser suspendirte Niederschlag ist bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff gut durchzuschütteln, damit eine vollständige Zersetzung des Chlorsilbers erreicht wird.

Für die meisten Fälle erscheint es vortheilhafter, die kalte oder schwach erwärmte Lösung des Chlorids mit einem geringen Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu fällen. Man giesst hierauf die klare Lösung von dem sich rasch absetzenden Niederschlage durch ein kleines Filter ab und wäscht denselben durch Decantation vollständig

1) Diese Zeitschrift **26**, 163.

2) Listy chem. **11**, 224. — Chem. Centralblatt **58**, 1240.

3) Bulletin de la société chimique de Paris **50**, 354.

aus. Alsdann wird das auf das Filter gelangte Quecksilberchlorür, sowie die gesammte Menge des Niederschlags durch Behandlung mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser zersetzt, die Lösung durch das kleine Filter decantirt und der Niederschlag ein zweites Mal mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt. Nachdem man nun den Niederschlag schliesslich auf das Filter gebracht und mit Schwefelwasserstoffwasser so lange ausgewaschen hat, bis die Waschwasser mit Orange Poirrier keine saure Reaction mehr zeigen, bestimmt man im Filtrate die freie Salzsäure mit Hülfe von $\frac{1}{10}$ Normallauge unter Anwendung von Orange Poirrier als Indicator.

W. Gathorne Young¹⁾ macht auf Fehlerquellen bei der Bestimmung des Chlors durch Titration mit Silberlösung in Gegenwart von neutralem Kaliumchromat aufmerksam. Die Resultate sind nämlich abhängig von der Temperatur und dem Volumen der zu titirenden Lösung. Genaue Resultate werden nur erhalten, wenn man bei niederer Temperatur und in concentrirter Lösung arbeitet. Der Verfasser hält es daher für rathsam, die Lösung vor der Titration vollständig zur Trockne zu verdampfen und die Anwendung verdünnter Silberlösungen zu vermeiden.

Die Fehlerquelle, welche nach Young wahrscheinlich durch die Löslichkeit des Silberchromats bedingt ist, lässt sich wohl umgehen, wenn man die Silberlösung unter gleichen Verhältnissen auf eine reine Chlornatriumlösung von bekanntem Gehalte einstellt. Der Verfasser hält jedoch das Einstellen auf reine Chlornatriumlösung für weniger genau und zieht es vor, die Silberlösung aus reinem Silbernitrat zu bereiten und deren Wirkungswerth aus dem bekannten Silbergehalte zu berechnen.

R. Kayser²⁾ hat darauf hingewiesen, dass die hochgradigen Cyankaliumsorten, welche seit einiger Zeit im Handel vorkommen, häufig Cyannatrium enthalten und dass dieser Umstand bei den Untersuchungen von Cyankalium zu berücksichtigen ist.

H. Offermann³⁾ hat eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Fluors bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure, organischer Substanz und Chlor vorgeschlagen. Dieselbe gründet sich auf die Umwandlung des vorhandenen Fluors in Fluorsilicium, Zerlegen desselben durch Wasser und Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure mit

1) The Analyst 18, 125.

2) Bericht über die elfte Versammlung d. fr. Vereinigung bayr. Vertreter d. angew. Chemie in Regensburg, 1892, S. 56.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 615.

Normalkalilösung. Der zur Ausführung der Bestimmung dienende Apparat zeigt einige Aehnlichkeit mit dem von R. Fresenius¹⁾ zur Bestimmung des Fluors angegebenen.

Ein Gasometer führt reine Luft durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und durch zwei Trockencylinder, welche halb mit gekörntem Natronkalk, halb mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt sind. Die Luft tritt alsdann in den 200—250 cc fassenden Zersetzungskolben. Derselbe ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem sich ein Scheidetrichter und zwei rechtwinklig gebogene Röhren befinden. Durch die längere bis nahe zum Boden führende Röhre lässt man den Luftstrom eintreten, durch die kürzere entweicht das Gemisch von Luft und Fluorsilicium in einen zweiten Kolben, welcher eine Controle der Temperatur erlaubt. Dieser zweite Kolben ist halb mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, in welche ein Thermometer eintaucht. Beide unter einander luftdicht verbundene Kolben stehen in der Art auf einer Eisenplatte, dass die Erhitzung in beiden gleichmässig erfolgt. Der zweite Kolben steht zunächst in Verbindung mit einer leeren, vollständig trocknen Uförmigen Röhre und dann mit einer zweiten Röhre, deren vorderer Schenkel mit geschmolzenem Chlorcalcium und deren hinterer Schenkel mit Bimssteinstückchen, welche mit entwässertem Kupfervitriol durchsetzt sind, gefüllt ist. Von hier gelangt das trockne Fluorsilicium mit dem Luftstrome durch eine trockne Glasröhre in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäss, dessen Boden mit einer Schicht Quecksilber bedeckt ist.

Es muss ganz besonders darauf geachtet werden, dass die Glasröhre nicht zu weit in das Quecksilber eintaucht oder dasselbe nur berührt, damit die Luftblasen constant und von geringem Durchmesser in der Flüssigkeitssäule aufsteigen; stossweise auftretende Luftblasen können unzersetztes Fluorsilicium mit sich fortführen.

Einer Verstopfung der Glasröhre ist dadurch vorzubeugen, dass man von Zeit zu Zeit den Kieselsäurering, welcher sich am unteren Ende der Röhre abscheidet, mit einem Platindrahte entfernt. Lange Gummiverbindungen sind bei dem Apparate zu vermeiden.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Apparat dicht schliesst, bringt man etwa 0,3 g des fein gepulverten Minerals mit dem 15fachen Gewichte ausgeglühten Quarzpulvers in den Zersetzungskolben und stellt

¹⁾ R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. I, S. 432.

die Verbindung wieder her. Nun bringt man in das Gefäß, in welchem das Fluorsilicium zur Zersetzung gelangen soll, etwa 150 cc Wasser und lässt aus dem Scheidetrichter 30—40 cc kalte concentrirte Schwefelsäure in den Kolben eintreten. Darauf lässt man einen Luftstrom durch den Apparat streichen (1—2 Luftblasen in der Secunde), erhitzt langsam und steigert die Temperatur auf 150—160 ° C. Nach beendeter Zersetzung, welche man daran erkennt, dass an der Flüssigkeitsoberfläche in dem Zersetzungskolben keine Gasbläschen mehr zum Vorschein kommen, lässt man erkalten und führt noch eine Stunde lang einen mässigen Luftstrom durch den Apparat. Man versetzt schliesslich die Flüssigkeit, welche die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, mit Cochenilletinctur und titrirt mit Normalkalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction. Zur Controle lässt man dann nochmals eine halbe Stunde einen mässigen Luftstrom durch den Apparat gehen und titrirt nöthigenfalls auf's Neue.

Diese Methode hat unter anderem den Vorthail, dass auch sehr geringe Mengen eines Fluorminerals noch mit ziemlicher Sicherheit analysirt werden können.

Da nach der Gleichung:

1 Molecül Kieselfluorwasserstoffsäure 6 Molecülen Kaliumhydroxyd entspricht, so zeigt ein Cubikcentimeter Normalkalilauge 0,0190 g Fluor an.

Nach A. Carnot¹⁾ lässt sich das Fluor nach der Umwandlung in Fluorsilicium als Kieselfluorkalium abscheiden und als solches bestimmen, wenn man das entwickelte Kieselfluorgas durch einen trocknen Luftstrom in eine ziemlich concentrirte Lösung von Fluorkalium überführt.

Die Zersetzung der mit Kieselsäure gemischten fluorhaltigen Substanz bewirkt man in bekannter Weise durch concentrirte Schwefelsäure, wie bei der Methode von R. Fresenius, in einem etwa 150 cc fassenden, mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossenen Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten eines trocknen Luftstromes. Die Ableitung des Gasstromes erfolgt durch eine längere Glasröhre, welche zugleich als Condensationsröhre für die bei der Zersetzung mitgerissenen Schwefelsäuredämpfe dient und zu diesem Zwecke, in Form eines U, mehrmals rechtwinkelig gebogen und etwa in der Mitte, an der tiefsten Stelle, mit einer kugelförmigen Erweiterung versehen ist. Durch diese Glasröhre

¹⁾Bulletin de la société chimique de Paris [3. Sér.] 9, 71 und Compt. rend. 114, 750. — Vergl. auch diese Zeitschrift 32, 550.

tritt der Gasstrom in eine geradwandige Flasche von etwa 80 cc Inhalt, welche als Absorptionsgefäss dient und mit einem zweimal durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. Während die eine Bohrung die den Gasstrom zuführende Glasröhre aufnimmt, verbindet eine in der zweiten Bohrung befindliche Glasröhre den Apparat mit einem Aspirator. In die Flasche gibt man zunächst 10 cc vollkommen trocknes und reines Quecksilber und fügt dann 20 cc einer 20procentigen Lösung von reinem Fluorkalium zu. Die den Gasstrom zuführende Glasröhre, deren unterer Theil über der Flamme ausgezogen, umgebogen und am äussersten Ende etwas erweitert ist, endet 3—4 mm unter der Oberfläche des Quecksilbers, so dass die Mündung der Röhre nicht von der wässrigen Lösung befeuchtet werden kann. Zweckmässig ist es sowohl das Innere der Flasche, als auch den unteren Theil der ausgezogenen Röhre mit einem Firniss von Gummilack zu überziehen, wodurch die Glaswände vor der Einwirkung der Fluorkaliumlösung geschützt werden.

Sind in der zu untersuchenden Substanz Chlorverbindungen in grösserer Menge vorhanden, so schaltet man hinter der leeren Condensationsröhre eine Uförmige Röhre ein, welche mit vollständig entwässertem Kupfervitriol durchsetzte Bimssteinstückchen enthält. Bei der Analyse mancher Phosphate kann auch das Vorhandensein von Jod zu Schwierigkeiten führen. Die in solchen Fällen sich bildenden Joddämpfe lassen sich dadurch unschädlich machen, dass man den Gasstrom zunächst eine kleine, mit Kupferdrehspänen gefüllte Röhre passiren lässt. Um die bei Gegenwart von organischen Substanzen auftretende schweflige Säure zurückzuhalten, bedient man sich einer Uförmigen Röhre, welche mit kleinen Stückchen frisch ausgeglühten Aetzkalks gefüllt ist. Die Anwendung einer solchen Röhre zur gleichzeitigen Absorption von Chlorwasserstoff ist jedoch nicht zulässig, da bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aetzkalk Wasser gebildet wird. Enthält die betreffende Substanz gleichzeitig organische Substanzen und Chloride, so muss man auf einander folgend zunächst die mit entwässertem Kupfervitriol gefüllte und dann die den Aetzkalk enthaltende Röhre einschalten; oder man bedient sich einer einzigen Röhre, deren vorderer Schenkel entwässerten Kupfervitriol und deren hinterer Schenkel Aetzkalk enthält.

Die zur Verwendung kommende concentrirte Schwefelsäure darf vor allem keine nitrosen Dämpfe, keine Chlorwasserstoff- und keine Fluorwasserstoffsäure enthalten. Zur Entfernung dieser Substanzen erhitzt man die Schwefelsäure entweder für sich oder besser nach Zufügen von

etwas gepulvertem Quarz, bis einige Zeit lang Schwefelsäuredämpfe entweichen. Um auch die erforderliche Kieselsäure vollständig frei von Fluor zu erhalten, befeuchtet man ein Gemenge von 5 Theilen fein gepulvertem Quarz und 1 Theil reiner geglühter Kieselsäure mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und erhitzt längere Zeit zum starken Glühen. Die Reinigung der Schwefelsäure und der Kieselsäure lässt sich übrigens leicht verbinden, so dass nur eine Operation erforderlich ist.

Die Fluorkaliumlösung muss vollkommen neutral sein. Da das käufliche Salz gewöhnlich saure Reaction zeigt, löst man 20 g desselben in einer Platinschale in 80 g Wasser und neutralisirt die Lösung mit einigen Tropfen reiner Kalilauge. Man versetzt dann mit etwas starkem Alkohol, bis eine schwache Trübung entsteht, und filtrirt die letztere nach einigem Stehen ab. Die so bereitete 20procentige Fluorkaliumlösung ist zur Fällung des Fluors als Kieselfluorkalium sehr geeignet, während bei Verwendung einer viel verdünnteren Lösung eine unvollständige Abscheidung erfolgen kann.

Um sicher zu sein, dass die Fluorkaliumlösung kein Kieselfluorkalium enthält, versetzt man 10 cc der Lösung mit 40 cc Wasser und 50 cc 92procentigem Alkohol. Hierbei darf sich auch nach mehrstündigem Stehen kein Niederschlag bilden. Im gegentheiligen Falle behandelt man die gesammte Lösung in der eben beschriebenen Weise, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und verdampft das Filtrat wieder auf das ursprüngliche Volumen. Eben so gut kann man auch die Menge des sich bildenden Niederschlags bestimmen, indem man denselben auf einem gewogenen Filter sammelt, trocknet, wägt und das so festgestellte Gewicht als Correctur bei den einzelnen Bestimmungen in Abzug bringt.

Bevor man zu einer Bestimmung schreitet, kann man sich von der Reinheit der Reagentien dadurch überzeugen, dass man einen blinden Versuch mit dem Kieselsäuregemenge, der Schwefelsäure und der Fluorkaliumlösung ausführt.

Man verwendet zu einer Bestimmung nicht mehr Substanz, als etwa 0,1 g Fluor entspricht, also 0,2 g bei Flussspath und Kryolith und bis zu 2 g oder auch mehr bei Phosphaten, Knochenaschen etc.

Zunächst wird die gepulverte Substanz mit 2–3 g des oben genannten Gemenges von Quarz und Kieselsäure in einem Achatmörser

innig zusammengerieben. Dieses Gemisch bringt man hierauf in den Entwicklungskolben des in allen Theilen vollkommen trocknen Apparats und übergiesst dasselbe mit 40 cc concentrirter Schwefelsäure, worauf man den Kolben sofort verschliesst. Man leitet alsdann einen langsamen, sorgfältig getrockneten Luftstrom durch die Flüssigkeit und erhitzt den auf einer Eisenplatte befindlichen Kolben langsam und unter öfterem Umschütteln bis auf 160° C., ohne jedoch diese Temperatur zu überschreiten. Carnot regelt die Temperatur in derselben Weise wie R. Fresenius, indem er auf der Eisenplatte einen zweiten ähnlichen Kolben aufstellt, welcher mit der gleichen Menge Schwefelsäure gefüllt und mit einem in die Säure eintauchenden Thermometer versehen ist. Die Zersetzung ist in der Regel in $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden beendet, worauf man jedoch die Operation noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde fortsetzt und hierbei den Luftstrom etwas verstärkt. Alsdann giesst man die Fluorkaliumlösung, in welcher sich ein weisser gelatinöser Niederschlag von Kieselfluorkalium gebildet hat, sofort und ohne ein Absetzen des Niederschlags abzuwarten, in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, spült die Flasche nach, und wäscht das Quecksilber mehrmals mit wenig Wasser aus. Zu den letzten Nachspülungen lässt sich auch Alkohol benutzen, wenn die Gefässwände nicht mit einem Firniss überzogen sind. Die Flüssigkeit, deren gesamtes Volumen keine 100 cc betragen darf, versetzt man mit dem gleichen Volumen 90procentigen Alkohols und lässt 2—3 Stunden stehen. Alsdann decantirt man die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter, übergiesst den Niederschlag mit einigen Cubikcentimetern verdünnten Alkohols (1:1) und bringt schliesslich das Kieselfluorkalium vollständig auf das gewogene Filter, wobei man so lange mit verdünntem Alkohol auswäscht, bis die Waschflüssigkeit mit Chlorcalcium keine Trübung mehr liefert. In der Regel genügen hierzu 30—35 cc des verdünnten Alkohols. Der Niederschlag wird bei 100° C. getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Die Menge des vorhandenen Fluors lässt sich nun leicht berechnen, indem man das Gewicht des Kieselfluorkaliums mit 0,34511 multiplicirt.

Der Verfasser bezeichnet die Methode als genau und namentlich empfehlenswerth für die Bestimmung kleiner Mengen von Fluor, da das Gewicht des letzteren in dem Kieselfluorkalium nahezu verdreifacht ist. Durch die Gegenwart von Carbonaten und kleinen Mengen von Chloriden oder organischen Substanzen werden die Bestimmungen nicht beeinträchtigt.

Die Methode kann weiter zur gleichzeitigen Bestimmung der Kieselsäure, respective des Siliciums, und des Fluors dienen, vorausgesetzt, dass die Glaswände des Entwicklungskolbens bei der Operation nicht angegriffen werden. Nach Carnot lässt sich diese Einwirkung auf ein Minimum reduciren, wenn man einen genügenden Ueberschuss von Kieselsäure anwendet.

Die Kieselsäure ergibt sich sowohl bei den an Fluor armen Silicaten als auch bei den mit Quarz, respective Kieselsäure, gemengten Fluorverbindungen einestheils aus dem Gewicht des Kieselfluorkaliums und andernteils aus der Kieselsäure, welche sich in dem Zersetzungsrückstande befindet und nach bekannter Methode zu bestimmen ist. Selbstverständlich ist alsdann von dem gefundenen Gewichte die Menge der ursprünglich zugesetzten Kieselsäure in Abzug zu bringen.

V. Gasselin¹⁾ hat die Einwirkung des Fluorbors auf eine grosse Reihe von organischen Körpern studirt und hierbei zahlreiche Verbindungen dargestellt.

Um das Fluor in den verschiedenen Fluorborverbindungen zu bestimmen, kann man die meisten derselben zunächst durch Wasser zersetzen, wobei sich Fluorwasserstoffsäure und Borsäure, beziehungsweise Fluorborsäure, bildet. Man bringt daher die in einer Glaskugel befindliche Substanz in eine Stöpselflasche, deren Wände im Innern paraffinirt sind. Nachdem man die Glaskugel durch Schütteln der Flasche zertrümmert hat und die Zersetzung des Körpers durch das in der Flasche enthaltene Wasser erfolgt ist, versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak und filtrirt durch ein angefeuchtetes Filter unter Anwendung eines paraffinirten Trichters. Das Fluor kann man nun in bekannter Weise nach der Methode von H. Rose²⁾ bestimmen, indem man mit einer Lösung von salpetersaurem Kalk unter Aufkochen fällt und zugleich etwas kohlsaures Ammon zusetzt. Im Filtrate des erhaltenen Niederschlags wird durch nochmalige Fällung mit einer kleinen Menge von kohlsaurem Ammon ein zweiter Niederschlag erzeugt, welcher mit dem ersten vereinigt nach den Angaben von Rose weiter verarbeitet wird. Die Borsäure kann in dem erhaltenen Filtrate bestimmt werden.

¹⁾ Annales de chim. et de phys. [7. Sér.] 3, 5.

²⁾ R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. I, S. 428.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Fluors und des Bors hat A. Ditte¹⁾ vorgeschlagen. Derselbe schmilzt die Fluorborverbindung mit Chlorcalcium bei Gegenwart äquivalenter Mengen von Chlorkalium und Chlornatrium. Beobachtet man hierbei die von Ditte angegebenen Bedingungen, so geht das Fluor in Fluorcalcium und das Bor in krystallisirten borsauren Kalk über, welche Verbindungen beide in Wasser unlöslich sind. Das geschmolzene Gemenge wird mit Wasser behandelt, der Rückstand ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Ein kleiner Theil des borsauren Kalks geht bei dieser Behandlung in die Wasserlösung über, da derselbe auch in krystallisirtem Zustande nicht vollständig unlöslich ist. Um das Fluorcalcium von dem borsauren Kalk zu trennen, löst man den letzteren mit Hülfe einer heissen, concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon.

Nach den Erfahrungen von Gasselin ist diese Methode derjenigen von Rose entschieden vorzuziehen.

Bei Anwendung der letztgenannten Methode zur Analyse des Borfluornatriums und der entsprechenden Verbindungen ist der Verfasser auf eine Fehlerquelle aufmerksam geworden. Wenn man eine Lösung von Borfluornatrium nach der üblichen Methode mit Chlorcalcium versetzt, wird nur ein Theil des Fluors als Fluorcalcium gefällt, während die Lösung durch frei werdende Fluorwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure eine stark saure Reaction annimmt und dadurch fast die Hälfte des Fluors gelöst bleibt. Neutralisirt man daher die Lösung durch kohlensaures Natron, so wird von neuem eine grosse Menge Fluorcalcium abgeschieden.

Um Spuren von Fluor zu finden, schliesst Th. Petersen²⁾ eine grössere Menge Gesteinspulver in einer Platinretorte mit concentrirter Schwefelsäure auf und leitet die Dämpfe in Wasser, welches geringe Mengen eines Kalksalzes aufgelöst enthält. Bei Anwesenheit von Fluor tritt eine mehr oder weniger starke Trübung von Fluorcalcium auf.

¹⁾ Diese Zeitschrift **14**, 360.

²⁾ Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M., 1891—92, S. 111.