Die Kaliummanganatlösung erhält man, indem man in einem Becherglase 4—5 g mangansaures Kali und etwa 8—10 g Kalihydrat in Wasser löst, die klare Lösung vorsichtig in einen Literkolben bringt und bis zur Marke auffüllt.

Zur Feststellung des Titers gibt man genau 5 oder 10 cc der Manganatlösung in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen und fügt von einer Brechweinsteinlösung, welche in einem Liter 10 g reinen Brechweinstein enthält, unter Schütteln des Gefäßes so lange hinzu, bis die grüne Farbe in die gelblichbraune übergegangen ist.*)"

Behufs Titrierung der Zinnoxidulsalze löst man 0,2—0,4 g des zu prüfenden Zinnoxidulsalzes oder Zinns im Kohlensäurestrom in Salzsäure, spült die so erhaltene, klare Lösung in einen 250 cc Kolben und füllt bis zur Marke auf.***) Hierauf bringt man genau 5 oder 10 cc von der in einer Bürette enthaltenen Kaliummanganatlösung von bekanntem Titer in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen und setzt von der gleichfalls in einer Bürette befindlichen Zinnchlörürlösung unter Umschütteln so lange hinzu, bis die gelblichbraune Farbe zum Vorschein gekommen ist. Die Reaction vollzieht sich nach den Gleichungen:

Der Kaliegehalt der Manganatlösung muss selbstverständlich grösser sein als der Salzsäuregehalt der Zinnchlörürlösung.

Zur Bestimmung des Fluors in durch Schwefelsäure zersetzbaren Verbindungen, speciell in Phosphaten, welche gleichzeitig Carbonate und organische Substanzen enthalten, empfiehlt Henri Lasne***), das Fluor als Fluorsilicium zu entwickeln, dasselbe in Natronlauge zu leiten und in dieser Lösung das Fluor zu bestimmen.

Zur Ausführung versieht man einen Glaskolben mit einem Stopfen, in welchem sich 2 Glasröhren befinden, von denen die eine bis fast an den Boden, die andere nur bis unterhalb des Stopfens reicht. Die kürzere Röhre verbindet man mit dem Absorptionsapparat, der aus 2 Wasch-

*) Durch weiter gehende Verdünnung lässt sich die Genauigkeit der Methode verschärfen.

**) Bei metallischem Zinn setzt man zur Erleichterung der Auflösung Platinblech hinzu.

***) Bull. de la société chimique de Paris 50, 167.

flaschen besteht. Das Einleitungsrohr der ersten Waschflasche muss jedoch so beschaffen sein, dass es an dem unteren Ende auf etwa 15 mm erweitert ist, so dass einer möglichen Verstopfung durch ausgeschiedene Kieselsäure vorgebeugt wird. Die erste Waschflasche beschickt man mit einer Auflösung, welche in 25 cc 2,5 g Aetznatron enthält, die zweite mit eben so viel Flüssigkeit, jedoch nur 0,5 g Aetznatron enthaltend.

Man gibt nun 50 cc concentrirte Schwefelsäure, 10 g Sand und so viel von der zu untersuchenden Substanz in den trockenen Kolben, dass etwa die Fluormenge 0,2 g Fluorcalcium entspricht, sorgt für luftdichten Schluss des Apparates und leitet einen langsamen, trockenen Luftstrom durch denselben, während man das Entwicklungsgefäß mittelst eines Sandbades auf ungefähr 180 bis 200° C. erhitzt.

Nach einer Stunde, während welcher man häufig umschütteln muss, ist die Zersetzung beendet; man lässt dann unter Durchleiten des Luftstroms erkalten und vereinigt hierauf den Inhalt beider Waschflaschen in einem graduirten 125 cc Kolben, welcher von der Flüssigkeit jedoch nicht vollständig angefüllt werden darf.

Die Flüssigkeit, deren Reaction noch alkalisch sein muss, wird nun zum Kochen erhitzt und während einer Viertelstunde im Sieden gehalten. Man fügt weiter einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und leitet Kohlensäure bis zur Entfärbung ein; man erwärmt alsdann auf eine Temperatur von etwa 50° C. und erhält eine halbe Stunde bei derselben, indem man von Zeit zu Zeit kohlenensaures Ammon zugebt. Auf diese Weise wird nach dem Verfasser die Kieselsäure fast vollständig gefällt. Nach dem Abkühlen füllt man den Kolben auf die Marke auf, filtrirt — durch ein trockenes Faltenfilter und unter Auffangen des Filtrats in einem trockenen Kolben — die ausgeschiedene, gelatinöse Kieselsäure ab und setzt nun mit 100 cc des Filtrats, also unter Anwendung von $\frac{4}{5}$ der ursprünglichen Substanz, die Untersuchung fort.

Sollte man befürchten, dass die Kieselsäure nicht vollständig abgeschieden sei, so versetzt man obige 100 cc mit einer kleinen Menge von in Ammoniak aufgelöstem Zinkoxyd und kocht, bis alles Ammoniak verjagt ist, während man, um Stossen zu vermeiden, einen Luftstrom durch die Flüssigkeit leitet. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen fügt man einige Tropfen einer Auflösung von Tropäolin OO und dann verdünnte Salzsäure bis zur Neutralisation zu. Es ist besonders darauf zu achten, dass dieser Punkt nicht überschritten wird, weil andernfalls Glasgefäße sehr rasch angegriffen würden. Man setzt nun eine Auflösung

von kohlensaurem Natron, 0,5 g enthaltend, zu*), kocht etwaige freie Kohlensäure weg und fällt mit einem geringen Ueberschuss von Chlorcalcium.

Der entstandene Niederschlag von kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium wird abfiltrirt, ausgewaschen und gegläht. Den Rückstand behandelt man mit Essigsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit Essigsäure wieder auf, sammelt das ungelöst gebliebene Fluorcalcium auf einem Filter, wäscht es aus, gläht und wägt.

Um die Reinheit des Fluorcalciums zu controliren, kann man es in das Sulfat überführen, oder, wie der Verfasser vorzieht, dasselbe mit Schwefelsäure zersetzen und in der Lösung gewichtsanalytisch den Kalk bestimmen.

Eine Methode zur Bestimmung des Gehaltes der Nitrite gründet A. Vivier**) auf folgende bekannte Reaction zwischen Harnstoff und salpetriger Säure:

nach welcher also doppelt so viel Stickstoff entwickelt wird, wie in dem zu untersuchenden Körper enthalten ist.

Zur Ausführung versieht man einen Kolben von 150 cc Inhalt mit einem dreifach durchbohrten Stopfen. Durch die eine der Durchbohrungen wird mittelst einer Röhre fortwährend ein Strom reiner Kohlensäure eingeleitet; in die zweite ist ein Hahntrichter eingesetzt, welcher dazu bestimmt ist, die Reagentien einzuführen; die dritte nimmt das untere Ende eines als Rückflusskühler functionirenden Liebig'schen Kühlers auf. Das entgegengesetzte Ende des Kühlers wird mit einem der Apparate verbunden, welche bei der Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen nach Dumas das Auffangen des Stickstoffs über Kalilauge und das nachherige Messen gestatten.

In dem über einer Bunsen'schen Flamme aufgestellten Kolben lässt man nun zunächst etwas Wasser kochen und treibt durch Einleiten von Kohlensäure die Luft aus. Nachdem dieses Ziel erreicht ist, hält man unter fortwährendem Kochen den Kohlensäurestrom im Gang, führt durch den Hahntrichter die zu untersuchende Nitritlösung, eine entsprechende, in wenig Wasser aufgelöste Menge Harnstoff und schliesslich

*) Die Menge des kohlensauren Natrons darf nicht zu gross sein, um die Entstehung zu voluminöser Niederschläge zu vermeiden.

**) Compt. rend. 106, 138.