Luft hindurch, während er die Mischung in der Retorte auf 50 bis 60° C. erwärmt. Den Gasstrom lässt er auf dem Boden eines engen Glaszylinders von 20 cm Höhe austreten, welcher zu einem Viertel mit einer Lösung von einigen Decigrammen Anilin *) in 30 cc einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether angefüllt ist. Der Luftstrom muss so regulirt werden, dass in der Secunde eine einzige Luftblase durch die Anilinlösung hindurchgeht. Unterhält man den Luftstrom in solcher Weise 2 Stunden lang, so bildet sich, wenn Fluor in kleiner Menge zugegen ist, im unteren Ende des Gasleitungsrohres, so weit dieses in die Anilinlösung eintaucht, ein weisser Absatz. **) Derselbe lässt sich mit der Federfahne leicht loslösen und durch Eintauchen in die Flüssigkeit, indem man diese einigemal durch Ansaugen des Gasleitungsrohres aufsteigen lässt, ausspülen. Setzt man nun etwa 3 Tropfen einer mässig concentrirten Lösung von Aetznatron in absolutem Alkohol hinzu, so verliert die krystallinisch flimmernde Trübung dieses Ansehen, und es legt sich binnen einer Viertelstunde eine Wolke von ausgeschiedenem Fluorkieselnatrium auf den Boden des Cylinders nieder. ***)

Der Verfasser glaubt, dass man ein Milligramm Fluor nach dem eben besprochenen Verfahren noch mit Sicherheit nachweisen könne.

Eine Methode zur directen Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod und des Broms neben Jod. G. Vortmann hat vor einiger Zeit ein Verfahren zur Erkennung und Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod veröffentlicht †), welches sich auf das verschiedene Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu Mangan- und Bleihyperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure gründet. Es sollen nämlich beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Essigsäure die Chloride nicht, die Bromide und Jodide dagegen vollständig unter Freiwerden

*) Das Anilin soll farblos sein, muss daher kurz vor Gebrauch destillirt werden.

**) Sind grössere Mengen von Fluor vorhanden, so entsteht eine starke Trübung durch ausgeschiedenes Fluorkieselanilin.

***) Knop wendet zuerst eine Anilinlösung und nicht gleich eine Lösung von Aetznatron in Aetheralkohol an, um die Ausscheidung von kohlensaurem Natron zu verhüten, welches sich möglicher Weise bilden könnte, wenn man einen nur mittelst Schwefelsäure getrockneten Luftstrom so lange Zeit durch eine derartige Lösung leiten würde.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 325. — Diese Zeitschrift **19**, 352.

der Halogene zersetzt werden, ferner soll Manganhyperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure nur auf die Jodide einwirken.

C. L. Müller und G. Kircher*) haben die Angaben Vortmann's einer Prüfung unterworfen. Sie fanden, was zunächst die Einwirkung von Bleihyperoxyd und Essigsäure auf Chloride betrifft, dass beim Kochen eines solchen Gemenges reichlich Chlor neben Kohlensäure entweicht, einerlei ob Eisessig, oder 50- oder 10 procentige Essigsäure angewandt wurde. Nach sechsständigem Kochen von 1 Theil Chlornatrium mit 10 Theilen Bleihyperoxyd und 20 Theilen 50 procentiger Essigsäure am Rückflusskühler liess sich durch salpetersaures Silberoxyd nur noch $\frac{2}{3}$ des ursprünglich vorhandenen Chlors ausfällen. Diese Thatsache erklären die Verfasser, auf Versuche gestützt, dadurch, dass unter den gegebenen Verhältnissen Essigsäure und Chlornatrium Salzsäure liefern, dass weiter das aus der Salzsäure durch Bleihyperoxyd freigemachte Chlor Essigsäure in Monochloressigsäure überführt, und diese zum Theil unter Bildung von Chlorblei, Kohlensäure und freiem Chlor oxydirt wird.

Führt man denselben Process unter Anwendung von Manganhyperoxyd statt Bleihyperoxyd aus, so wird zwar auch Chlornatrium zersetzt, aber es wird kein Chlor, sondern nur Kohlensäure entwickelt, indem die Monochloressigsäure unter der Einwirkung des Manganhyperoxyds ohne Auftreten von freiem Chlor unter Bildung von Manganchlorür zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird.

Die Angabe Vortmann's, dass Bleihyperoxyd die Bromide und Jodide bei Gegenwart von Essigsäure zersetzt, bestätigen Müller und Kircher, dagegen wirkt nach ihren Versuchen Manganhyperoxyd und Essigsäure nicht allein auf Jodide, sondern auch auf Bromide beim Erhitzen ein.

G. Vortmann hat nun weitere Versuche in einer kürzeren Mittheilung**) und einer ausführlichen Abhandlung***) veröffentlicht.

Seine Beobachtungen stimmen mit denen von Müller und Kircher darin überein, dass beim Kochen von Chlorkalium, Bleihyperoxyd und Essigsäure merkliche Chlorentwicklung auftritt, sofern die Concentration

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 812.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 1106.

***) Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften **3**, 510. — Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. in Wien **86**, II. Abth. p. 244; vom Verfasser eingesandt.

der Essigsäure über 5 % beträgt. Er fand aber, dass keine Spur Chlorkalium zerlegt wird, wenn höchstens 2—3 procentige Essigsäure angewandt und nur auf dem Wasserbade eingedampft wird; selbst nachdem er das Eindampfen 5—6 mal wiederholt hatte, konnte er keinen Chlorverlust constatiren. Wie das Chlorkalium verhalten sich die anderen Chloride.

Das Verhalten der Chloride zu Manganhyperoxyd und Essigsäure betreffend, gibt Vortmann neuerdings an, dass solche bei Anwendung stärkerer Essigsäure eine minimale Zersetzung erleiden, während Manganhyperoxyd und verdünnte Essigsäure nicht im Geringsten auf dieselben einwirken.

Seine früheren Angaben bezüglich des Verhaltens der Bromide präcisirt Vortmann dahin, dass Essigsäure stärkerer Concentration und Manganhyperoxyd dieselben angreifen, 2—3 procentige Essigsäure und Manganhyperoxyd dieselben jedoch nicht verändern.

Versetzt man weiter die Lösung eines Bromids mit Bleihyperoxyd und etwas verdünnter Essigsäure, so findet sofort Ausscheidung von Brom statt, die durch Erwärmen begünstigt wird. Beim Kochen oder Eindampfen entweicht Brom, so dass es gelingt, wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eintrocknet und das Abdampfen 1—2 mal wiederholt, Brommengen vollständig zu verjagen, welche weniger als 0,5 g Bromkalium entsprechen. Bei grösseren Brommengen führt aber auch zweimaliges Eindampfen nicht zu dem gewünschten Ziele. Der Grund hiervon scheint darin zu liegen, dass, sobald grössere Mengen von essigsaurem Bleioxyd sich in Lösung befinden, diese die Zersetzung des Bromids erschweren, indem die Flüssigkeit dann nur bis zur Syrupdicke eingedampft werden kann. In solchen Fällen erspart man sich das mehrmalige Eindampfen und fällt das in Lösung gegangene Blei mit Schwefelwasserstoff aus; das Filtrat vom Schwefelblei wird dann abermals mit Bleihyperoxyd und Essigsäure abgedampft, wobei schliesslich auch der letzte Rest des Bromids zerlegt wird.

Die Zersetzung der Jodide durch Behandeln mit Bleihyperoxyd und Essigsäure ist nach Vortmann nur dann eine vollständige, wenn so viel Bleihyperoxyd zugefügt wird, als folgender Gleichung entspricht

und ferner einige Zeit zum Kochen erhitzt wird.

Durch einen Ueberschuss von Bleihyperoxyd entsteht in der Kälte kein jodsaures Bleioxyd; beim Kochen jedoch wird das Jod zum Theil

oxydirt, und es bilden sich beträchtliche Mengen von jodsaurem Bleioxyd und zwar verhältnissmässig in um so höherem Grade, je mehr Jod vorhanden ist, so dass bei geringen Mengen von Jod dieses vollständig, ohne oxydirt zu werden, ausgetrieben werden kann. *)

Viel schwächer als Bleihyperoxyd wirkt Manganhyperoxyd auf Jodide ein. Die Zersetzung geht auch bei Gegenwart von Essigsäure viel langsamer vor sich und ist namentlich keine Bildung von Jodsäure bemerkbar.

Gemenge von Jodiden und Bromiden verhalten sich in essigsaurer Lösung zu Manganhyperoxyd wie Jodide allein, d. h. es wird nur Jod ausgeschieden. Bei Anwendung von überschüssigem Bleihyperoxyd hingegen findet gleichzeitige Ausscheidung von Brom und Jod statt, welche wieder auf einander unter Bildung von Jodsäure einwirken. Letzteres geschieht schon in der Kälte, und es kann sogar nahezu die ganze Menge des Jods in Jodsäure übergeführt werden, so dass beim Erhitzen fast nur noch Brom entweicht. Die Bildung der Jodsäure lässt sich, wenn auch nicht vollständig so doch bis zu gewissem Grade, vermeiden, wenn man das Bleihyperoxyd in die kochende essigsaurer Lösung in kleinen Partien einträgt, um allmählich erst das Jodid und dann das Bromid zu zersetzen.

Auf die erkannten Thatsachen gründet nun Vortmann folgende Methoden:

Zur Bestimmung des Chlors neben geringen Mengen von Brom dampft man das Gemenge von Chlorid und Bromid mit Bleihyperoxyd **) und 2—3 procentiger Essigsäure zwei- bis dreimal auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser und etwas Essigsäure auf, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus ***) und fällt das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd.

Unter Anwendung von 0,2 g Chlorkalium und 0,2 g Bromkalium und bei zweimaligem Eindampfen mit Bleihyperoxyd und je 50 cc ver-

*) Die Bildung von Jodsäure durch Einwirkung von Bleihyperoxyd und Essigsäure auf Jodkalium wurde zuerst von C. F. Schönbein (Journ. f. prakt. Chemie 74, 318) beobachtet.

**) Das Bleihyperoxyd war aus Mennige durch Auskochen derselben mit Salpetersäure bereitet.

***) Da nach den Versuchen des Verfassers die Löslichkeit des Chlorbleis durch den Gehalt der Lösung an Essigsäure und essigsaurer Bleioxyd wesentlich vermehrt wird, so wäscht sich der Niederschlag sehr leicht aus.

dünnter Essigsäure ergab die Chlorbestimmung, auf Chlorkalium umgerechnet, 100,14 %.

Die Bestimmung des Chlors neben Jod wird auf dieselbe Weise ausgeführt, wie die Bestimmung des Chlors neben Brom. Ist die Menge des Jodids gering, so wendet man Bleihyperoxyd an, bei grösseren Mengen ist Manganhyperoxyd*) vorzuziehen.***) Das Eindampfen mit verdünnter Essigsäure muss auch hier mehrmals***) vorgenommen werden. Die Austreibung des Jods beschleunigt man, indem man die Flüssigkeit anfangs einige Minuten in einem Kölbchen kocht, doch kann man so nur bei Anwendung von Bleihyperoxyd verfahren, da bei Anwendung von Manganhyperoxyd sehr bald heftiges Stossen†) eintritt. Im letzteren Fall erhitzt man daher auf dem Wasserbade und leitet einen Luftstrom durch die Flüssigkeit.

Von den Beleganalysen greife ich die folgenden heraus:

	Angewandt:		Gefunden:
	Chlorkalium	Jodkalium	Procente Chlorkalium
I.	0,2000 g	0,2 g	99,96
II.	0,5460 <	0,4 <	99,94
III.	0,4000 <	0,2 <	99,71
IV.	0,3518 <	0,4 <	100,15
V.	0,0695 <	1,0 <	100,40

I und II waren unter Anwendung von Bleihyperoxyd, III, IV und V unter Anwendung von Manganhyperoxyd ausgeführt.

Die Bestimmung des Broms neben Jod wird in ganz ähnlicher Weise bewerkstelligt; man dampft das Gemenge von Bromid und Jodid mit Manganhyperoxyd und verdünnter Essigsäure mehrmals auf

*) Als Manganhyperoxyd diente sehr reiner Pyrolusit, der durch Auskochen mit Salpetersäure gereinigt worden war.

**) Bei Anwendung von Bleihyperoxyd erhält man, sofern wenig Chlor neben viel Jod zu bestimmen ist, zu hohe Resultate, indem sich, wenn man auch das Bleihyperoxyd in geringem Ueberschuss und allmählich in kleinen Portionen in die kochende, essigsäure Lösung einträgt, doch jodsaures Bleioxyd bildet.

***) Bei den mitgetheilten Beleganalysen pflegte der Verfasser dreimal einzudampfen.

†) Benutzt man statt des mit Salpetersäure ausgezogenen Pyrolusits künstlich bereitetes Manganhyperoxyd, so kocht zwar die Flüssigkeit ruhiger, aber der Rückstand lässt sich nicht gut filtriren und auswaschen.

dem Wasserbade ein und leitet, wenn man die Trennung beschleunigen will, anfangs einen Luftstrom durch die Flüssigkeit.

Die vom Verfasser mitgetheilten Analysen ergaben:

Angewandt:		Gefunden:
Bromkalium	Jodkalium	Procente Bromkalium
0,5877 g	0,5 g	100,03
0,5998 «	1,0 «	100,02

Zur Bestimmung des Chlors neben Jod und Brom kann man auf zweierlei Art verfahren; entweder kocht man mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure, wobei Jodide und Bromide gleichzeitig zerlegt werden, oder man verjagt erst das Jod durch Eindampfen mit Manganhyperoxyd und Essigsäure und dann das Brom durch Wiederholen derselben Operation nach Zusatz von Bleihyperoxyd.

Schlägt man den zuerst angegebenen Weg ein, so muss man, um die Bildung von Jodsäure durch die gegenseitige Einwirkung von Jod und Brom möglichst zu verhüten, das Bleihyperoxyd in kleinen Theilen und in geringem Ueberschuss in die kochende essigsaure Lösung eintragen. Nachdem man dann eine halbe Stunde unter stetem Ersetzen des verdampfenden Wassers gekocht hat, fällt man das in Lösung übergegangene Blei, ohne vorher abzufiltriren, mit Schwefelwasserstoff, erwärmt nach der Fällung einige Zeit auf dem Wasserbade, leitet nochmals kurz Schwefelwasserstoff ein und filtrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade ganz eingetrocknet, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure übergossen und nach Zusatz von etwas Bleihyperoxyd abgedampft. Das Eindampfen wird auf jeden Fall noch einmal wiederholt, der Rückstand schliesslich gelöst und nach dem Filtriren das Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt.

Die vom Verfasser mitgetheilten Analysen ergaben:

Angewandt:			Gefunden:
Chlorkalium	Bromkalium	Jodkalium	Procente Chlorkalium
0,8000 g	0,08 g	0,08 g	99,86
0,5125 «	0,5 «	0,5 «	103,00
0,3025 «	0,5 «	0,5 «	103,27
0,1863 «	1,0 «	1,0 «	104,00

Wie aus den eben angeführten Analysen hervorgeht, erhält man unbefriedigende Resultate, wenn wenig Chlor neben grösseren Mengen von Brom und Jod vorhanden ist, und muss man daher in solchen Fällen das folgende Verfahren einschlagen:

Man dampft das Gemenge der Halogenverbindungen mit Manganhyperoxyd und 5 procentiger Essigsäure zum Austreiben des Jods mehrmals auf dem Wasserbade ein, verjagt dann das Brom, indem man, ohne zu filtriren, mehrmals mit Bleihyperoxyd und $2\frac{1}{2}$ procentiger Essigsäure gleichfalls auf dem Wasserbade eintrocknet, nimmt den Rückstand mit Wasser und etwas Essigsäure auf und bestimmt im Filtrate das Chlor.

Die eben besprochene Methode ist mit dem Uebelstand behaftet, dass bei der Zerlegung der Jodide durch Manganhyperoxyd Mangan in Lösung geht, welches bei der nachfolgenden Behandlung mit Bleihyperoxyd als Manganhyperoxyd-Bleihyperoxyd, $\text{MnO}_2 + 4\text{PbO}_2^*$), wieder ausgefällt wird. Dieser Niederschlag lässt sich ziemlich schwer auswaschen und erfordert selbst mit kochendem Wasser eine längere Behandlung.

Der Verfasser theilt die folgenden Beleganalysen mit:

Angewandt:			Gefunden:
Chlorkalium	Bromkalium	Jodkalium	Procente Chlorkalium
0,8000 g	0,08 g	0,08 g	100,32
0,5157 <	0,5 <	0,5 <	100,08
0,5393 <	0,6 <	0,6 <	101,30

Zur Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies. Bekanntlich geschieht der Aufschluss des Schwefelkieses auf nassem Wege nach G. Lunge**) mit Hülfe einer Mischung von einem Theil rauchender Salzsäure und 3 Theilen Salpetersäure von 1,36—1,40 specifischem Gewicht.

G. Lunge***) hat nun weitere Versuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob die Anwendung einer concentrirteren Salpetersäure vortheilhaft sei oder nicht. Dieselben ergaben, dass es sich nicht empfiehlt, eine Salpetersäure von höherem specifischem Gewicht als 1,42 zur Herstellung obigen Gemisches zu benutzen.

Zur Bestimmung des Schwefels†) wandte C. Bodewig††) gelegentlich der Untersuchung einiger Magnetkiese folgendes Verfahren an, bei welchem er den Aufschluss mittelst Broms bewirkt:

*) Vergl. Wolcott Gibbs, diese Zeitschrift 3, 332.

**) Vergl. diese Zeitschrift 19, 54. — R. Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl., Bd. II, p. 460.

***) Chemische Industrie 1882, p. 77. — Repert. d. analyt. Chemie 2, 177.

†) Vergl. diese Zeitschrift 10, 206.

††) Zeitschrift für Krystallographie etc. 7, 174; vom Verfasser eingesandt.