leicht weggeblasen wird. Nach dem Erhitzen lässt man die Substanz fast vollständig in der Kohlensäureatmosphäre und dann im Exsikkator erkalten. Die Umwandlung von MnO in Mn_3O_4 gelingt quantitativ, wenn man MnO an der Luft mit dem Gasgebläse stark erhitzt. Bei nicht genügend hoher Temperatur oxydiert es sich allmählich weiter zu Mn_2O_3 . Man kann die Überführung auch in der Weise erreichen, dass man das Oxydul an der Luft mit einem Teclu-Brenner erhitzt und das erhaltene Gemisch von höheren Oxyden darauf in der Kohlensäureatmosphäre mit dem Gasgebläse mehrere Minuten glüht. Diese Abänderung beseitigt die bisherigen Unsicherheiten der »Oxydmethode« und macht sie zu einer der sichersten und bequemsten Manganbestimmungsmethoden.

Die Verfasser haben ferner festgestellt, dass die niederen Manganoxyde bei längerem Erhitzen an der Luft mit einem Bunsenbrenner bei nicht hoher Temperatur schliesslich quantitativ in Mn_2O_3 übergehen; diese Umwandlung nimmt aber mitunter sehr lange Zeit in Anspruch. Viel schneller vollzieht sich der Vorgang, wenn die Erhitzung mit einem Bunsenbrenner bei schwacher Rotglut in einer Sauerstoffatmosphäre vorgenommen wird. Das erhaltene Mn_2O_3 ist dunkelschwarz und ganz homogen.

Die Überführung des Mangankarbonats in Mn_2O_3 gelingt in etwa 15 Minuten, wenn es in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Bunsenbrenner anfangs stark und darauf bei Rotglut erhitzt wird. Die Umwandlung des Mangansulfats gestaltet sich nicht so einfach, es muss mehrere Male abwechselnd je etwa 5—10 Minuten in einer Wasserstoffatmosphäre und an der Luft stark geglüht werden. Wird es dann, wenn bei weiterem Erhitzen an der Luft kein Schwefeldioxyd mehr entweicht, in der Sauerstoffatmosphäre bei schwacher Rotglut erhitzt, so erhält man reines Mn_2O_3 .

Die einzelnen Oxyde können zum Zweck der Kontrolle leicht in einander übergeführt und das Mangan in verschiedener Form zur Wägung gebracht werden. Am bequemsten erscheint die Bestimmung als MnO und Mn_3O_4 . Die mitgeteilten Beleganalysen sind sehr befriedigend.

Über die Analyse und chemische Zusammensetzung der Fahlerze berichtet A. Kretschmer¹⁾. Nach einer kurzen Besprechung der einschlägigen Literatur²⁾ beschreibt der Verfasser das von ihm benutzte

1) Zeitschrift f. Kristallographie u. s. w. **48**, 484; vom Verfasser eingesandt.

2) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 222 (1887), **33**, 67 (1894) und **45**, 145 (1906).

Bromverfahren, das eine quantitative Trennung des Kupfers und Bleis von Arsen und Antimon ermöglicht.

Das reinste käufliche Brom wird durch Schütteln mit Bromkaliumlösung von Chlor befreit und dann wiederholt mit Wasser gewaschen. Zur Trennung vom Wasser lässt man das Brom mehrmals aus trockenen Scheidetrichtern bis auf geringe Reste ab und leitet hierauf eine halbe Stunde getrocknetes Kohlendioxyd hindurch. Bei dem Apparate wird das Reaktionsrohr mit der ersten Vorlage zusammengeschmolzen, so dass die flüchtigen Bromide keinerlei Verbindungsstelle zu passieren haben. Alle übrigen Verbindungen von der Bromflasche bis zur letzten Vorlage werden durch Glasschliffe hergestellt.

Aus dem aus zwei verstellbaren Gefässen bestehenden Kohlensäureapparat tritt die Kohlensäure durch die Wasch- und Trockenapparate in die Bromflasche, die hoch gestellt wird, um etwa erforderliches Erwärmen zu ermöglichen. Von hier wird der Gasstrom durch eine leere Flasche und eine Glasspirale, welche dem starren Apparat etwas Beweglichkeit geben soll, in das Reaktionsrohr geführt. Als Vorlage dienen zwei Péligotrohre, die Wasser mit ein wenig Salzsäure, Salpetersäure und etwa 2 g Weinsäure enthalten. Überschüssiges Brom wird in eine Alkalikarbonatlösung geleitet.

Sobald der Apparat mit Bromdampf gefüllt ist, bringt man das Schiffchen mit der fein gepulverten Substanz (etwa 1 g) in das Reaktionsrohr, lässt bei ganz langsamem Durchgehen des Gasstroms (etwa vier Blasen in der Sekunde) das Brom erst in der Kälte, dann unter gelindem Erwärmen mit einer kleinen Flamme einwirken und treibt das entstehende Sublimat in die Vorlage. Ein Rückwärtsdestillieren wird durch eine Flamme hinter der Substanz verhindert. Wenn sich kein Sublimat mehr bildet, ist der Aufschluss meist beendet, wovon man sich durch stärkeres Erwärmen mit einem Vierflammenbrenner überzeugt. Das stärkere Erhitzen ist erforderlichenfalls fortzusetzen, aber nicht so weit zu steigern, dass die Substanz zusammenschmilzt. Man lässt im Gasstrom erkalten, schaltet die Bromflasche aus und leitet noch einige Zeit Kohlensäure durch den Apparat.

Die Vorlagenflüssigkeit bringt man in eine Porzellanschale, löst etwa an der Vorlage haftende Partikel in starker Salzsäure und verdampft bis zur Vertreibung des Broms unter wiederholtem Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, um eine Reduktion der Arsensäure zu verhindern. Man bestimmt den abgeschiedenen Schwefel auf gewogenem

Filter, fällt die Schwefelsäure im Filtrat mit Baryumchlorid und entfernt das überschüssige Baryum durch Schwefelsäure. Das Filtrat wird unter Zusatz von Salpetersäure auf etwa 30 *ccm* eingengt, mit stärkstem Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur versetzt. Die Weinsäure hält Antimon und Eisen in Lösung. Der Arsenniederschlag wird filtriert, in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und im Filtertiegel gesammelt. Zum Waschen verwendet man Ammoniakwasser mit einem Zusatz von Salmiak, weil sich bei Verwendung von Ammoniakwasser allein zuletzt eine kleine Menge des Niederschlags löst. In den angesäuerten Filtraten wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Sulfid nach *Henz*¹⁾ bestimmt. Im Antimonfiltrat werden geringe Mengen Eisen und Zink mit Schwefelammonium gefällt.

Sind Quecksilber und Wismut zugegen, so muss dieser Teil des Analysengangs geändert werden. Quecksilber gibt sich leicht zu erkennen, wenn man das Erz in einem Reagensglase erwärmt. Bei Anwesenheit von Quecksilber bildet sich über der Substanz ein schwarzer Ring, der bei geringen Mengen aber von anderen Substanzen verdeckt werden kann. In diesem Fall entfernt man die Substanz, löst den Beschlag in Königswasser und prüft mit Zinnchlorür.

Man verzichtet hier auf die Schwefelbestimmung, vertreibt das Brom durch Einleiten von Kohlensäure und fällt durch Schwefelwasserstoff. Die Trennung der Sulfide erfolgt durch Schwefelammonium. Das zurückbleibende Schwefelwismut wird in warmer Salpetersäure, das Schwefelquecksilber in Königswasser gelöst und beide Metalle werden als Sulfide im Filtertiegel bestimmt. Beigemengten Schwefel entfernt man durch Extraktion im Schwefelkohlenstoffdampf nach *Friedheim* und *Michaelis*²⁾. Die in Schwefelammonium gelösten Sulfide des Arsens und Antimons werden durch Säure wieder gefällt, auf ein Asbestfilter gebracht und durch Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht getrennt. Der Schwefel wird nach *Fresenius* durch Aufschliessen mit Soda und Salpeter bestimmt und diese Methode auch überall da angewandt, wo genügend Material vorhanden ist. Doch gibt die bereits beschriebene Schwefelbestimmung in der Vorlageflüssigkeit ebenfalls ausreichende Resultate.

Die im Schiffchen verbliebenen Bromide werden in Salpetersalzsäure gelöst, mit Salzsäure gekocht und das Chlorsilber wird von der Gangart

1) Diese Zeitschrift **46**, 593 (1907).

2) Diese Zeitschrift **34**, 526 (1895).

durch warmes, verdünntes Ammoniak getrennt. Bei grösserem Silbergehalt löst sich der Niederschlag meist nicht vollständig auf. Man entfernt dann das Ammoniak, gibt konzentrierte Salzsäure und nach einiger Zeit einige Tropfen Salpetersäure auf das Filter und behandelt von neuem mit Ammoniak. Das Filtrat von Gangart und Silberbromid wird zur Trockne verdampft und das Blei als Sulfat abgeschieden. Zur quantitativen Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff müssen auf 100 *ccm* Lösung anfangs mindestens 5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure vorhanden sein; wenn nichts mehr ausfällt, verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser und leitet weiter Schwefelwasserstoff ein. Die Trennung des Eisens von Zink etc. erfolgt nach der Succinatmethode. Man erwärmt die sehr genau neutralisierte Eisenoxydlösung und lässt die Succinatlösung aus einem Hahntrichter tropfenweise zu. Nach beendeter Fällung lässt man erkalten, dekantiert wiederholt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Für die Trennung von Nickel und Zink neutralisiert man die saure Lösung möglichst genau, gibt auf 100 *ccm* Lösung drei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu und leitet in der Kälte vier Stunden Schwefelwasserstoff ein.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Der Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol wurde von H. Engelhardt und H. M. Jones¹⁾ bearbeitet. Die verschiedenen Methoden wurden zusammengestellt und einer vergleichenden Nachprüfung unterzogen. Als zuverlässigstes Verfahren empfehlen die Verfasser das von Hinkel²⁾, nach welchem noch 0,5 % Methylalkohol entdeckt werden können.

Eine Unterscheidung von Äthylalkohol und Methylalkohol gibt F. Klein³⁾ an. Einige Kubikzentimeter des Alkohols versetzt man mit 1—2 Tropfen seleniger Säure und einer Spur eines Halogensilbersalzes,

¹⁾ Amer. Pharm. Assoc. 1910. Zeitschrift f. Riech- und Geschmackst. **2**, 225; durch Journ. of the Soc. of chem. industry **29**, 1266.

²⁾ Journ. of the Soc. of chem. industry 1908, S. 1175.

³⁾ J. Ing. Eng. Chem. **2**, 389; durch Journ. of the Soc. of chem. industry **29**, 1222.