

gelöst werden. Die hierdurch bedingten Fehler können sich jedoch ausgleichen, so dass man bei einiger Erfahrung unter Anwendung grösserer Wassermengen zu befriedigenden Resultaten gelangt.

Bei der Methode von Gooch soll die Gesamtmenge der Alkalichloride, welche der Behandlung mit Amylalkohol unterworfen wird, nur etwa 0,2 g betragen. Diese Vorschrift ist nicht ausser Acht zu lassen, denn es gelingt nach Waller unter Anwendung wesentlich grösserer Substanzmengen nur sehr schwer das Wasser in der vorgeschriebenen Weise vollständig zu entfernen, und es scheint das Chlorlithium, sobald dessen Menge eine gewisse Grenze überschreitet, nur langsam und unvollständig gelöst zu werden. Es verblieb bei Anwendung eines Salzgemenges von 1 bis 2 g und in Gegenwart einer Lithiummenge, welche etwa 0,33 g Lithiumsulfat entsprach, über ein Viertel des gesammten Lithions in dem ungelösten Rückstande.

In Betreff der Methode von Carnot bemerkt Waller, dass dieselbe zwar nicht rasch ausführbar ist, aber sehr gute, wenn auch wohl etwas zu hohe Resultate liefert. Eine besondere Vorsicht erfordert die Bestimmung als Lithiumsulfat, da letzteres beim Glühen mit Filterkohle zu Lithiumsulfid reducirt wird und dieses Platin sehr merklich angreift.

**Zur Trennung des Chlormagnesiums von den Chloriden des Kaliums und Natriums** mittelst Amylalkohols schlägt R. B. Riggs<sup>1)</sup> eine Methode vor, welche jedoch bereits früher von F. A. Gooch<sup>2)</sup> in Anwendung gebracht worden ist.

**Zur Bestimmung von Brom und Chlor** neben einander hat Fr. Blau<sup>3)</sup> das Verfahren von E. Berglund<sup>4)</sup> etwas modificirt. Dieses beruht bekanntlich darauf, dass das aus der Mischung von Chlorid und Bromid durch Kaliumpermanganat und Kaliumhydrosulfat bei Zimmertemperatur frei gemachte Brom durch einen Luftstrom in das Natronlauge enthaltende Absorptionsgefäss übergeführt wird; in der Absorptionsflüssigkeit bestimmt man dann das Brom und in dem Rückstande das Chlor.

Zwei Gründe bewogen den Verfasser, diese Methode, welche er als die beste unter den sonst noch veröffentlichten bezeichnet, etwas abzuändern.

---

1) American Journal of Science [3] 44, 103.

2) Diese Zeitschrift 26, 358.

3) Monatshefte für Chemie 17, 547.

4) Diese Zeitschrift 24, 184.

1. Durch das freie Brom wird, wie die Versuche des Verfassers zeigen, ein gewisser Antheil des Chlorids zersetzt, weshalb eine möglichst rasche Entfernung des Broms nothwendig ist.<sup>1)</sup>
2. Das durch den raschen Luftstrom übergeführte Brom wird nicht vollständig von der vorgelegten Natronlauge absorbtirt.

Diese letztere Fehlerquelle vermeidet der Verfasser, indem er das bei gewöhnlicher Temperatur durch Kaliumpermanganat und Kaliumhydrosulfat freigemachte Brom nicht durch einen Luftstrom, wie Berglund es thut, austreibt, sondern dasselbe aus einem geeigneten Apparat im Vacuum bei Zimmertemperatur abdestillirt.<sup>2)</sup>

Der Destillationsapparat besteht aus einer circa 300 cc fassenden tubulirten, auf Rückfluss gestellten Retorte, deren Hals durch ein angeschmolzenes, im Winkel von etwa 45° nach abwärts gebogenes, in einen Schliff endendes Glasrohr verlängert ist.

Dieser Schliff ist luftdicht in die eine Mündung einer ebenfalls mit Schliff versehenen Péligot'schen Röhre eingepasst, deren andere Mündung mit der Pumpe in Verbindung steht. Zwischen der Péligot'schen Röhre und der Pumpe ist ein Hahn A eingeschaltet.

In den Tubulus der Retorte passt ein (ähnlich wie bei den ganz aus Glas construirten Waschflaschen gestalteter) hohler, mit Glasröhren versehener Glasstopfen; das am Boden der Retorte endende, zu einer Capillare ausgezogene Gaszuführungsrohr trägt am oberen Ende einen Schlauch mit Quetschhahn B.

Das zweite, an den Hohlstopfen angeschmolzene Rohr ist so gebogen, dass es bei hergerichteterem Apparat vertical steht; es trägt am oberen Ende, durch dickwandigen Schlauch verbunden, über dem ein Schraubenguetschhahn C angebracht ist, ein Trichterchen.

---

1) Ist die Menge des Chlorids nicht sehr überwiegend — nicht mehr als 10 Aequivalente auf 1 Aequivalent Bromid — so wird der hierdurch bedingte Fehler nicht sehr gross sein; derselbe wird an dieser Grenze jedoch schon  $\frac{1}{77}$  des Werthes betragen. Der Fehler wächst bedeutend bei den Verfahren, bei welchen das Brom durch Kochen ausgetrieben wird.

2) Wie rasch das Austreiben des Broms im Vacuum gelingt, beweist folgender Versuch:

250 cc einer 0,1 g Brom enthaltenden Lösung wurden in den schon evacuirten Destillationsapparat gebracht, welcher mit Wasser von 25° C. erwärmt wurde. Nach 4 Minuten wurde die heftige Destillation unterbrochen; es waren etwa 3 cc Wasser in die Kalilauge destillirt und hatten alles Brom mitgeführt.

Zur Ausführung der Analyse verbindet man die Retorte, in der sich die zu untersuchende, mit Kaliumhydrosulfat versetzte Probe befindet, mit der ziemlich grossen, mit 15 bis 20 cc einer 5 procentigen Kali- oder Natronlauge beschickten Pélilot'schen Röhre. Die Kali- oder Natronlauge braucht nur dann ganz chlorfrei zu sein, wenn auch das Chlor bestimmt werden soll. Nun schliesst man den Hahn C ganz, B so weit, dass durch die Capillare genügend Luftbläschen streichen können, um einen Siedeverzug zu verhindern, und evacuiert vorsichtig mit einer guten Luftpumpe.

Die Pélilot'sche Röhre wird durch kaltes Wasser und, wenn die Pumpe weniger als 15 mm Druck im Apparat erzeugt, durch Eiswasser gekühlt, während sich der Bauch der Retorte in Wasser von 20—30° C. befindet.

Die Flüssigkeit in der Retorte kommt bald in's Kochen und sobald alle Luft ausgetrieben ist, streicht durch die Pélilot'sche Röhre nur von Zeit zu Zeit eine Luftblase, die aus der Capillare stammt.

Man füllt nun verdünnte Kaliumpermanganatlösung in den Trichter und lässt durch vorsichtiges Oeffnen und Schliessen des Quetschhahns C etwas davon in die Retorte einsaugen.

Sofort beginnt die Reaction, wobei die Farbe des Permanganats verschwindet und die Flüssigkeit durch das freie Brom gelb wird. Wenn nach kürzester Zeit in Folge des schnellen Abdestillirens die Bromfarbe verschwunden ist, lässt man neue Mengen des Oxydationsmittels zufließen, bis sich ein geringer Ueberschuss desselben durch die Permanganatfarbe zu erkennen gibt.

Man kann auch das Permanganat auf einmal zusetzen, besonders dann, wenn Chlor nicht überwiegt; statt des Kaliumhydrosulfats kann verdünnte Schwefelsäure ohne Nachtheil verwendet werden.

Nachdem alles Permanganat eingetragen ist, wird noch während 1 bis 1½ Stunde im Destilliren erhalten, wobei, wenn der Retortinhalt sich im richtigen, nicht übertrieben starken Kochen befindet, etwa 5 bis 10 cc Wasser übergehen. Hierauf schliesst man den Quetschhahn A und lässt durch vorsichtiges Oeffnen von B langsam Luft in den Apparat eintreten.

Enthält das Untersuchungsobject nur einen geringen Chlorüberschuss, so ist das überdestillirte Brom nur mit sehr geringen, nicht bestimmbarren Spuren Chlor verunreinigt. In diesem Falle wird der Inhalt der Pélilot'schen Röhre in einen Kolben gespült, mit Jodkalium ver-

setzt und nach Zufügen von verdünnter Schwefelsäure das dem Brom entsprechende, äquivalente Jod mit Thiosulfatlösung titirt.

Ist dagegen ein grosser Ueberschuss an Chlor vorhanden, so muss man den ganzen Process mit dem Destillate wiederholen. Zu diesem Zweck versetzt man den Inhalt der Péligot'schen Röhre mit überschüssigem Ammoniak, dampft bis zur Syrupconsistenz ein, fügt Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction hinzu und dann nochmals eine der verbrauchten Säure gleiche Menge. Die Lösung, nur saures schwefelsaures Salz enthaltend, bringt man wieder in die oben beschriebene Retorte und wiederholt die Destillation. In den beiden vereinigten Destillationsrückständen bestimmt man das Chlor, indem man das überschüssige Permanganat mit schwefliger Säure zerstört und das Chlor als Chlorsilber fällt.

Folgende vom Verfasser mitgetheilte Beleganalysen sind mit einmaliger Destillation ausgeführt:

No.	Angewandtes Brom- kalium 1)	Angewandtes Chlornatrium	Verbrauchte Thiosulfat- lösung 2)	Gefundenes Bromkalium
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>cc</i>	<i>g</i>
1	0,08551	3,151	12,94	0,08627
2	0,08551	3,151	13,12	0,08747
3	0,17103	0,3151	25,65	0,17100

Ausserdem gibt Verfasser die Analyse einer Mutterlauge an, in welcher er 0,0665 *g*, beziehungsweise 0,0668 *g* Brom, selbstverständlich bei wiederholter Destillation fand. Als er dieselbe Mutterlauge mittelst überschüssigen Chlorwassers völlig vom Brom befreite und dann wieder mit reinem Bromkalium versetzte, ergab sich:

Angewandtes Brom	Gefundenes Brom
0,0667 <i>g</i>	0,0663 <i>g</i>
0,1226 «	0,1222 «

1) Das Bromkalium war aus chemisch reiner Bromwasserstoffsäure (letztere synthetisch aus gereinigtem Brom und Wasserstoff erhalten) durch Neutralisation mit reinstem Kaliumcarbonat dargestellt.

2) 1 *cc* Thiosulfatlösung zeigte 0,006667 *g* Bromkalium an.