

Beleganalysen zeigen die Richtigkeit des Verfahrens, das auch auf Kohlensäure anzuwenden ist; in letzterem Falle muss sich, um Absorption von Kohlensäure zu verhindern, auf dem Wasser eine Schicht Erdöl befinden. (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1890 Heft 17 S. 509.)

Quantitative Bestimmung des Fluors. Nach einem Rückblick auf die seither zur Bestimmung des Fluors verwendeten Methoden von *Wöhler, Fresenius, v. Kobell, Livesidge, Tamman, Chapmann, Lasne, Penfield, Oettel* und nach kurzer Besprechung der Vor- und Nachteile dieser Methoden beschreibt *Offermann* seine maassanalytische Methode zur Bestimmung des Fluors, bei Anwesenheit von Kohlensäure, organischer Substanz und Chlor. Dieselbe gründet sich auf die Umwandlung des Fluors in Fluorsilicium, Zerlegen desselben durch Wasser und Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalkalilösung. Der dazu benutzte Apparat besteht, wie Fig. 12 zeigt, aus der Waschflasche *B*, die bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist und durch die reine Luft geleitet wird, Cylinder *C* und *D* sind halb mit Natronkalk, halb mit Chlor-

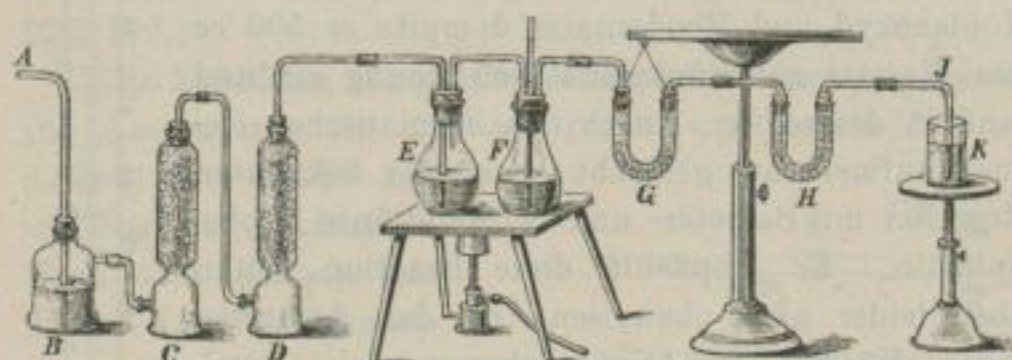
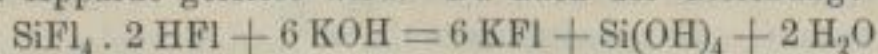


Fig. 12.
Bestimmung des Fluors.

calcium gefüllt. Der Kolben *E*, 200 bis 250 cc fassend, dient zur Zersetzung des Fluormineral und ist mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen verschlossen, durch welchen ein Scheidetrichter und ein Rohr zum Einleiten des Luftstromes sowie ein zweites zum Entweichen des Gases geführt sind. In den Kolben *F*, der halb mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist, taucht ein Thermometer zur Innehaltung der richtigen Temperatur. In beiden Gefässen erfolgt die Erhitzung gleichmässig. Die beiden U-Röhren *G* und *H* sind zur Hälfte mit Chlorcalcium und zur Hälfte mit Bimssteinstückchen mit entwässertem Kupfervitriol gefüllt. Das trockene Fluorsilicium kommt von da in das Glasgefäss *K*, dessen Boden mit einer Schicht Quecksilber gefüllt ist. Bei Ausführung des Versuches bringt man etwa 0,3 g fein pulverisiertes Mineral mit dem 15fachen Gewicht geblühtem Quarzpulver in *E*, gibt in *K* 150 cc Wasser, lässt durch den Scheidetrichter etwa 30 bis 40 cc conc. kalte, reine Schwefelsäure zufließen, regulirt den Luftstrom so, dass in der Secunde 1 bis 2 Luftblasen die Waschflasche *B* durchziehen und erhitzt auf etwa 150 bis 160°, bis an der Flüssigkeitsoberfläche in *E* keine Gasbläschen mehr entstehen, worauf noch eine Stunde ein Luftstrom durch den Apparat geleitet wird. Da nach der Gleichung:

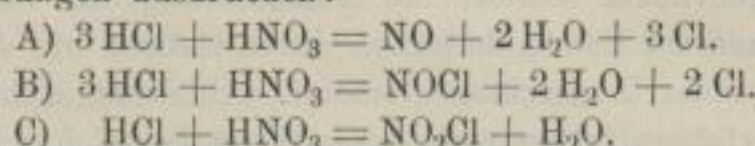


1 Mol. Kieselfluorwasserstoffsäure 6 Mol. Kaliumhydroxyd entspricht, so berechnet sich 1 cc normales KOH auf 0,0190 g Fl.

Es lässt sich also die Kieselfluorwasserstoffsäure und damit das Fluor direct durch Titration mit Normalalkali bestimmen. Die Beleganalysen beweisen Genauigkeit der Methode selbst für kleine Mengen Fluor. (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1890 Heft 20 S. 615.)

Jodometrische Bestimmung der Nitrate und Chlorate.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf Nitrate liefert die Hauptreaction Chlor, es können jedoch gleichzeitig andere, unbeständige Verbindungen, wie NOCl und NO_2Cl entstehen. Diese 3 Vorgänge lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:



Unter gewissen Bedingungen verläuft die Reaction nach Formel A und es beruht auf dieser Chlorentwicklung ein Verfahren von *de Koninck* und *A. Nihoul* zur jodometrischen Bestimmung der Nitrate und Chlorate.

Das Chlor wird nach der Methode *Schwarz-Bunsen* bestimmt, und zwar wird es in einer Lösung von Jodkalium aufgefangen und das frei werdende Jod mit Natriumhyposulfit titirt.

Das Nitrat wird durch Salzsäure zersetzt mit Hilfe des von *de Koninck* und *A. Lecrenier* beschriebenen Apparates zur Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffes in den Peroxyden bei Einwirkung von gasförmiger Salzsäure.

In ein Fractionirkölbchen *C* (Fig. 13) von etwa 30 bis 40 cc Inhalt wird die zu untersuchende Probe eingebracht

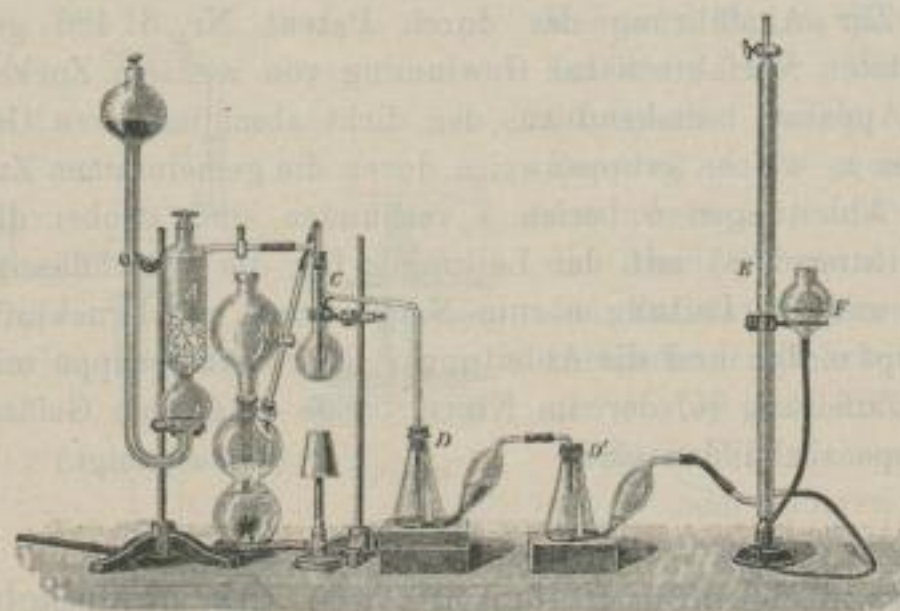


Fig. 13.
Jodometrische Bestimmung der Nitrate und Chlorate.

mit 2 bis 3 cc Wasser für jedes Decigramm des zu bestimmenden Nitrates. Durch den Stopfen geht ein Rohr, dessen inneres ausgezogenes Ende fast bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reicht, während eine Abzweigung am oberen Theil zum Salzsäuregasentwicklungsapparat, die andere zum Apparat zur Entwicklung reiner Kohlensäure führt.

Die verwendete Kohlensäure muss frei von Luft sein, da der Sauerstoff mit Stickoxyd leicht nitrose Gase liefert, die auf Jodkalium reagiren.

Die seitliche Röhre des Kolbens ist mit zwei auf einander folgenden *Volhard'schen* Condensatoren *D, D1* verbunden, die eine Lösung von Jodkalium enthalten. Um den Rücktritt von Luft zu verhindern, ist der Apparat mit einem Quecksilberverschluss verbunden und besteht derselbe aus einer Glasröhre von geringer Weite, die in 2 bis 3 mm Quecksilber, das sich in einem *Erlenmeyer'schen* Kolben mit zweifach durchlöcherterem Stopfen befindet, eingetaucht ist. Die zweite Oeffnung trägt die Abzugsröhre. Beim Beginn der Operation ist sämmtliche Luft erst durch einen Kohlensäurestrom auszutreiben, worauf man mit dem Einleiten der Salzsäure anfängt. Ist die Lösung mit Salzsäure gesättigt, so erwärmt man leicht, bis keine Gasblasen mehr entweichen und die Färbung der Stickstoffoxychloride verschwunden ist, um dann bis