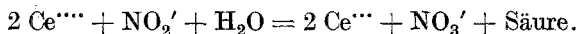


ab und ergibt beim völligen Verbrauch der Ceri-Ionen einen deutlich erkennbaren Ablenkungspunkt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



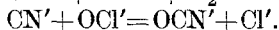
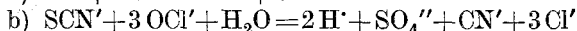
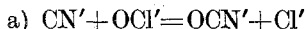
Die Konzentration der Schwefelsäure ist auf den Verlauf der Titration völlig ohne Einfluss, dagegen wirken Persulfate infolge ihrer Oxydationswirkung auf Cerisalze schädlich.

H. Brückner.

Cyanide und Halogene. Die Bestimmungsmethode von Cyaniden und Rhodaniden nach J. Bieskei¹⁾ beruht auf der Feststellung, dass sie in einer stark alkalischen Lösung durch Natriumhypochlorit sofort quantitativ oxydiert werden.

Ein abgemessenes Volumen der zu bestimmenden Cyanid-, bzw. Rhodanidlösung wird daher in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mit 5–10 *ccm* n-Natronlauge versetzt. Darauf gibt man einen Überschuss an 0,1 n-Natriumhypochloritlösung zu, schüttelt kräftig durch, setzt 1–2 *g* festes Kaliumjodid zu, um den Überschuss an Hypochlorit zu zerstören, säuert mit verd. Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung.

Diese Methode beruht auf folgenden Reaktionen:



1000 *ccm* n-Natriumhypochloritlösung oxydieren daher 0,5 Mol Cyanid, bzw. 0,125 Mol Rhodanid.

1 *ccm* n-NaOCl-Lösung entspricht 3,25 *mg* KCN, bzw. 1,215 *mg* KSCN.

Auf der gleichen Reaktion beruht auch eine von A. Dubosc²⁾ schon vor längerer Zeit ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von Sulfocyaniden in Gegenwart anderer Salze, die mit Silbernitrat Fällungen ergeben. Sie gründet sich auf eine schnelle Oxydation des Rhodanschwefels zu Schwefelsäure und Fällung derselben mit Bariumchlorid. Als Oxydationsmittel dient eine durch anodische Oxydation von Natrium- oder Magnesiumchlorid erhaltene Hypochloritlösung, die etwa 20 *g* aktives Chlor/Liter enthalten soll.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 50 *ccm* der Rhodanid enthaltenden Lösung mit einem gleichen Volumen Bariumchloridlösung, die 2 *g* festes Salz enthält, und unter Rühren mit 50 *ccm* der Oxydationslösung versetzt, 10 Minuten stehen gelassen, mit Salzsäure angesäuert und 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. 1 *g* BaSO₄ entspricht 0,2532 *g* HCNS.

H. Brückner.

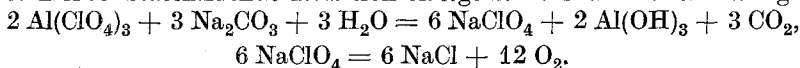
¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 160, 271 (1927). — ²⁾ Ann. Chim. anal. appl. [2], 3, 297 (1921).

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Bildung von Perchlorat bei der elektrolytischen Darstellung von Chlorat aus Kochsalz wurde von E. Spitalsky und S. Jofa¹⁾ eine zweckmäßige und einfache Methode für die oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat in Arbeitselektrolyten ausgearbeitet.

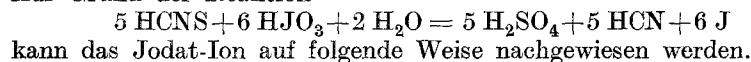
Zu diesem Zweck wird in die chlorid-, chlorat- und perchlorathaltige Lösung von 5–10 % Salzgehalt Schwefeldioxyd eingeleitet, das das Chlorat, ohne gleichzeitig auf Perchlorat einzuwirken, vollständig zu Chlorid reduziert. Der SO_2 -Überschuss wird unter Durchleiten von Luft oder CO_2 weggekocht, das zurückbleibende Perchlorat kann dann nach V. Rothmund²⁾ mit Titantrichlorid in stark saurer Lösung genau titriert werden. Zu diesem Zweck werden 10 ccm der Lösung mit 30 ccm Wasser und 20–60 ccm Schwefelsäure (1:4) versetzt; dann wird 15 Minuten lang CO_2 durchgeleitet und in einer CO_2 -Atmosphäre eine gegen Permanganat eingestellte TiCl_3 -Lösung zugegeben, das Reaktionsgemenge $1\frac{1}{2}$ Stunden unter CO_2 gekocht, abgekühlt, mit 250–300 ccm luftfreiem Wasser verdünnt und der Titanchloridüberschuss mit Permanganat zurücktitriert. Eine Zugabe von Mangansulfat vor der Permanganatbestimmung ist als unzweckmäßig verworfen worden, da hierdurch der Fehler der Bestimmung von 0,25 auf etwa 1 % vergrößert wird.

Vergleichende Untersuchungen der verschiedenen Bestimmungsmethoden für Perchlorate hat D. Dobrosserdow³⁾ durchgeführt. Die Methode von B. Sjollem⁴⁾, die auf einer Reduktion von KClO_4 durch $\text{Fe}(\text{OH})_2$ beruht, liefert zu geringe Werte, nach V. Rothmund⁵⁾ [Reduktion durch $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$] dagegen werden auf 0,13 bis 0,16 % genaue (zu geringe) Werte erhalten; ebenso genau ist die Methode von A. B. Lamb und J. W. Marden⁶⁾, die auf einer Reduktion durch Erhitzen des Perchlorates unter Sauerstoffabgabe beruht.

Letztere Methode lässt sich auch auf Metallperchlorate ausdehnen, deren Chloride flüchtig sind, indem dieselben vor dem Erhitzen angefeuchtet und mit Natriumcarbonat unter- und überschichtet werden. Die hierbei stattfindende Reaktion erfolgt z. B. nach den Gleichungen



Über den Nachweis des Jodat-Ions hat J. Bicskei⁷⁾ berichtet. Auf Grund der Reaktion



¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **169**, 309 (1928); vergl. auch diese Ztschrft. **78**, 127 u. 263 (1929). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **61**, 284 (1922). — ³⁾ Journ. Chimique de l'Ukraine **2**, Wissenschaftl. Teil **1** (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 273 (1926). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **61**, 284 (1922). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. **61**, 284 (1922). — ⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 812 (1912); vergl. diese Ztschrft. **69**, 310 (1926). — ⁷⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **151**, 127 (1926).

Die zu prüfende Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt; dem Gemisch werden dann 1–2 Tropfen einer verdünnten (etwa 1%igen) Kaliumrhodanidlösung zugefügt. Bei Anwesenheit von Jodat-Ion tritt dann – abhängig von der Konzentration – die blaue Färbung momentan oder nach einigen Sekunden auf. Ist das Kaliumrhodanid in einem zu grossen Überschuss vorhanden, so kann jedoch infolge von Nebenreaktionen der Reduktionsvorgang dem Beobachter verdeckt bleiben. Da diese Gefahr hauptsächlich bei verdünnten Jodatlösungen vorliegt, wurden eingehende Versuche ausgeführt, um den noch zulässigen Überschuss an Kaliumrhodanid zu bestimmen. Jodabscheidung tritt nur ein, wenn die Menge des Kaliumrhodanids die 40fache, bei grösserer Verdünnung sogar die 20fache Menge des vorhandenen Kaliumjodates nicht übertrifft. Mit beträchtlich erhöhter Konzentration der Schwefelsäure wird jedoch eine Beschleunigung erzielt. Um das Jodat-Ion auch in äusserst verdünnten Lösungen nachweisen zu können, sollen 8–10 *ccm* der zu prüfenden Lösung, die zuerst mit 1–2 *ccm* einer 20%igen Schwefelsäure angesäuert wurde, mit einigen Tropfen Stärkelösung und 1–2 Tropfen einer 1%igen Kaliumrhodanidlösung versetzt werden.

Auf diese Weise kann Jodat-Ion noch in einer Lösung nachgewiesen werden, bei der 10 *ccm* neben 0,00005 *g* KJO_3 noch 0,01 *g* KBrO_3 , oder 0,6 *g* KClO_3 , bzw. 2,5 *g* KNO_3 enthalten. Bei Anwesenheit von Bromat-Ion verschwindet die primär auftretende blaue Färbung nach einiger Zeit wieder und in der Lösung erscheint freies Brom. Aus diesem Grund wird der oben beschriebene Nachweis bei Abwesenheit des Bromat-Ions weniger empfindlich.

Mit der Bestimmung des aktiven Chlors in Hypochloritlösungen befasst sich eine Arbeit von F. Dienert und F. Wandenbulcke¹⁾. Zu diesem Zweck gibt man 1 *ccm* der Hypochloritlösung in 1 *l* Wasser und fügt 2 *g* festes Ammoniumsulfat und darauf Kaliumjodid und Stärkelösung zu. Das ausgeschiedene Jod wird anschliessend mit einer 1/35,5 *n*-Lösung von arseniger Säure nach dem Alkalisieren titriert. Die Zugabe von Ammoniumsulfat verhindert die Bildung von Jodat. 1 *ccm* der arsenige Säure-Lösung entspricht 1 *mg* Chlor. Vergleichsversuche mit den Verfahren von Penot und Gay-Lussac ergaben sehr gute Übereinstimmung.

Analytische Untersuchungen der Chlorate hat P. Poch²⁾ durchgeführt. Beim Eindampfen einer Lösung von Chlorat und Ammoniumrhodanid erhält man bei 140–150° einen orange gefärbten Niederschlag; bei weiterem Erhitzen bildet sich darauf unter Feuererscheinungen eine orangefarbene Masse. Diese ist weder in organischen noch in anorganischen Lösungsmitteln löslich; auf einem Platinblech

¹⁾ Ann. falsific. 15, 338 (1922); durch Chem. Zentrbl. 94, II, 293 (1923). —

²⁾ Anales soc. espanola Fis. Quim. 20, 662 (1922); durch Chem. Zentrbl. 94, IV, 786 (1923).

erhitzt, verbrennt sie unter Entwicklung von Cyan und SO_2 und hinterlässt reinen Kohlenstoff. Dadurch wird das Vorhandensein von Pseudothiocyan ($\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{H}$) wahrscheinlich gemacht. Mit Rhodankalium bildet sich dieser orangefarbene Niederschlag nicht, ebenso wenig mit Ammoniumrhodanid und Chlorkalk, Nitrit, Nitrat, Wasserstoffsuperoxyd, Jodat oder Hypobromit. Jodat ergibt mit Ammoniumrhodanid eine hellgelbe Färbung, die beim Erhitzen wieder verschwindet, Hypobromit einen gelblichen, Ferricyanid einen dunkelgrünen Niederschlag, der die Chloratreaktion vollkommen verdeckt. Chlor ergibt bei längerem Einleiten einen gelben feinkörnigen Niederschlag, der zur Erkennung desselben dienen kann, andere Anionen ausser Molybdat und Ferricyanid stören hierbei nicht.

Zum qualitativen Nachweis erhitzt man am besten mit 0,5—1 *ccm* 0,5 n-Ammoniumrhodanidlösung, mit der noch 0,25 *mg* Chlorat nachgewiesen werden können.

Zur Bestimmung von Chloraten und Perchloraten neben Chromaten haben A. W. Pamfilow und W. S. Iofinow¹⁾ folgendes Verfahren vorgeschlagen:

Die Lösung wird zunächst mit Bleiacetatlösung versetzt, das erhaltene Bleichromat abfiltriert und dem Filtrat eine abgemessene Menge Fe^{++} zugegeben. Aus dem Überschuss an Fe^{++} , der mit Permanganat zurücktitriert wird, lässt sich darauf der Gehalt an Chlorat + Perchlorat errechnen. Der Nachweis von Perchlorat neben Chlorat erfolgt nach H. Fresenius und H. Bayerlein²⁾.

Zur volumetrischen Bestimmung von Fluorin Fluoriden beschreibt W. W. Scott³⁾ folgendes Verfahren:

1 *g* der Fluoride enthaltenden Probe wird etwa 30 Minuten lang mit 50 *ccm* 10%iger Essigsäure unter Erwärmen digeriert. Die Suspension wird filtriert, gut ausgewaschen, verascht und der Rückstand in einem Silbertiegel nach Durchmischen mit 1 *g* Sand, 5 *g* Soda und 10 *g* Ätzkali unter Verschluss mit einem Silberdeckel gut durchgeschmolzen. Die Schmelze löst man in 200 *ccm* heissem Wasser und 10 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd, filtriert und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Der Rückstand wird in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert; das Calcium wird mit 0,25 n-Natriumoxalatlösung als Oxalat ausgefällt. Zwecks Körnung des Niederschlages wird die Lösung aufgeköcht; dann wird filtriert und das Oxalat nach dem Auflösen in einer Mischung von 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und 200 *ccm* Wasser mit 0,25 n-Permanganatlösung titriert. 1 *ccm* 0,25 n-Permanganatlösung entspricht 0,005 *g* Ca und 0,00474 *g* F.

Die beiden oben erhaltenen Filtrate werden vereinigt und zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe von 0,25 n-Calciumacetatlösung wird das

¹⁾ Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosnessensk. 8, 54 (1924); durch Chem. Zentrbl. 96, I, 413 (1925). — ²⁾ Diese Ztschrft. 37, 501 (1898). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. 16, 703 (1924).

Fluor ausgefällt; dann wird mit Essigsäure schwach angesäuert und 5 Minuten nochmals zum Sieden erhitzt. Darauf spült man die Lösung samt Niederschlag in einen 500 *ccm*-Messkolben, kühlt auf 18° ab und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird durch ein trocknes Filter abfiltriert, in einem aliquoten Teil der Lösung das überschüssige Calcium als Oxalat gefällt und ebenfalls mit Permanganat bestimmt.

Bei Gehaltsbestimmungen reiner Alkalifluoride werden 0,5–1 g derselben in 100 *ccm* reinem Wasser unter Erwärmen gelöst; das Fluor wird durch überschüssige 0,25 *n*-Calciumoxalatlösung ausgefällt, die Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert und auf 250 *ccm* aufgefüllt; in einem aliquoten Teil der überstehenden Lösung wird das überschüssige Ca bestimmt.

Die gravimetrische Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid unter Verwendung von Membranfiltern geschieht nach G. G. Kandilarow¹⁾ wie folgt: Die Fällung des Calciums als Calciumfluorid geschieht zumeist unter Mitfällen von Calciumcarbonat. Der Hauptfehler dieser Methode besteht darin, dass in der essigsäuren Lösung des Niederschlages stets freie Flußsäure enthalten ist, von der während des Eindampfens infolge der Kohlensäureentwicklung eine beträchtliche Menge verdunstet. Diese Schwierigkeit wird bei Verwendung von Membranfiltern umgangen, da hierbei das Mitfällen von Calciumcarbonat unnötig ist. Die flußsaure Lösung wird mit einer sehr verdünnten Calciumchloridlösung (0,027 Mol/Liter) und einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und die Lösung bis zum Austreiben der Kohlensäure erhitzt; man tropft nochmals einige Tropfen Salpetersäure zu und filtriert darauf den Niederschlag durch ein Membranfilter; der Niederschlag wird im Exsiccator getrocknet, in einen Tiegel übergeführt und 30–40 Minuten im elektrischen Ofen bei etwa 500° geglüht.

Über die gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Fluor in besonderer Hinsicht auf die Analyse von Rohphosphaten haben D. S. Reynolds, W. H. Ross und K. D. Jacob²⁾ berichtet. Die zu untersuchende Probe wird nach Zusatz von 98,0 bis 98,5%iger Schwefelsäure 1 Stunde auf 300° erhitzt, wodurch 92–94 % des Fluors aus Calciumfluorid ausgetrieben werden. Fe, Al, Na und P in Phosphaten und Arsenate sind auf die Bestimmung ohne Einfluss; die Gegenwart von Boraten wirkt dagegen sehr störend.

Die volumetrische Methode von A. Greef³⁾ zur Bestimmung von Fluoriden hat N. K. Smit⁴⁾ dahingehend abgeändert, dass

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1667 (1928). — ²⁾ Journ. Assoc. official. agricult. Chemists **11**, 225 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, II, 1014 (1928). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **53**, 417 (1914); Chem. Ztg. **46**, 471 (1922). — ⁴⁾ Chem. Trade Journ. **71**, 325 (1922); durch Chem. Zentrbl. **93**, IV, 1158 (1922).

besser mit einer alkoholischen Lösung von Ferrichlorid gearbeitet wird. 5–10 *ccm* der neutralen Fluoridlösung werden mit 5 *ccm* einer 10%igen NH_4CNS -Lösung und 25 *ccm* Alkohol versetzt; unter sonst gleichen Bedingungen wird das Gemisch darauf mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung, die gegen reines Kaliumfluorid eingestellt ist, titriert. Bei einiger Übung ist der Umschlag auf eine Genauigkeit von 0,05–0,1 *ccm* erkennbar. Zweckmäßig arbeitet man in genau neutraler Lösung, mit stets gleicher Indikatormenge und gleichem Lösungsvolumen; die Konzentration der Eisenchloridlösung soll 1–3% betragen.

Spuren von Fluorid lassen sich in neutraler wässriger Lösung bestimmen, indem 10 *ccm* in einem Reagensglas mit 0,5 *ccm* einer 10%igen Rhodanidlösung und darauf tropfenweise mit 0,1%iger alkoholischer Eisenchloridlösung (aus einer Mikrobürette) versetzt werden, bis eine blass-orange Färbung eintritt. Zugleich werden weitere Reagensgläser mit bekannten Mengen Kaliumfluorid derart beschickt, dass beim Auffüllen derselben auf 10 *ccm* und Zufügen genau gleicher Mengen Eisenchlorid- und Kaliumrhodanidlösung die erhaltenen Färbungen in den Konzentrationsbereich der untersuchten Lösungen fallen, gegebenenfalls werden weitere Zwischenlösungen hergestellt. Nach dieser colorimetrischen Methode lassen sich noch Fluoridgehalte von 0,005–0,0005% genau ermitteln, indem man Standardlösungen herstellt, die 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 *ccm* einer 0,01%igen Kaliumfluoridlösung enthalten, sie auf 10 *ccm* auffüllt und mit 0,5 *ccm* Kaliumrhodanid- und 0,2 *ccm* 0,1%iger Eisenchloridlösung versetzt. Unlösliche Fluoride lassen sich dadurch nachweisen, dass man sie nach Zugabe von etwas Rhodanid- und einigen Tropfen Eisenchloridlösung kräftig im Mörser mischt und ein etwaiges Verschwinden der Rotfärbung beobachtet.

Fluorbestimmungen in Nickellösungen sind notwendig, wenn bei der Vernickelungsgalvanoplastik Fluoridlösungen Anwendung finden, wie dies in zunehmendem Maße der Fall ist. Nach L. D. Hammond¹⁾ verfährt man hierbei wie folgt:

Die Elektrolytlösung (25 *ccm*) wird mit 50 *ccm* Wasser und 25 *ccm* Ammoniak (D 0,90) verdünnt, das Metall elektrolytisch niedergeschlagen, das Filtrat nach dem Auswaschen des kathodischen Überzuges mit heissem Wasser nach Zusatz von Bromphenolblau mit 5 n-Salpetersäure neutralisiert und die Lösung durch weiteren Säurezusatz auf eine Acidität von 0,1 n gebracht. Etwa vorhandene Sulfate werden durch vorsichtige Zugabe von Bleinitrat ausgefällt; die Lösung wird darauf mit Wasser auf 250 *ccm* aufgefüllt. 100 *ccm* davon werden über den Neutralisationspunkt hinaus mit 5 n-Natronlauge zu einer Gesamttalkalität von 0,1 n alkalisch gemacht; dann werden 300 *ccm* einer 0,08 n-Bleichloridlösung zugegeben. Nach 15stündigem Stehen ist das in der Lösung enthaltene Fluor quantitativ als PbFCl ausgefallen; der Niederschlag

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 16, 938 (1924).

wird in einem Goochtiegel gesammelt, mit wenig 0,04 n-Bleichlöridlösung und anschliessend mit 20 *ccm* Wasser ausgewaschen, 2 Stunden bei 150° getrocknet und gewogen. Der Faktor für die Umrechnung des gewogenen Niederschlags auf Natriumfluorid ist 0,161.

Zur Bestimmung des Fluorgehaltes von Alkalifluoriden in der Kälte versetzt man deren alkalische Lösung nach A. Travers¹⁾ mit etwa der doppelten Menge Kaliumsilicat, die zur Bildung von K_2SiF_6 notwendig ist. Nach Zugabe einer Spur Helianthin wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und durch Zugabe von festem Kaliumchlorid auf einen Gehalt von 20 % KCl gebracht; das ausgeschiedene Kaliumsilicofluorid wird auf ein gehärtetes Filter abfiltriert, mit 20%iger Kaliumchloridlösung ausgewaschen und nach dem Abspülen in der Hitze mit 0,2 n-Kalilauge titriert. 1 *ccm* dieser Lauge entspricht 5,7 *mg* Fluor.

Ein Beitrag zur quantitativen Sulfatbestimmung in Fluoriden, insbesondere in Kryolithen, stammt von H. Ginsberg und G. Holder²⁾. Die Bestimmung des Schwefelgehaltes in künstlichen, als Schmelzmittel wichtigen Kryolithen ist für die Aluminium- und Emailleindustrie von Bedeutung; dennoch ist die quantitative Sulfatbestimmung nach den üblichen Methoden nicht ohne weiteres durchführbar. Insgesamt wurden fünf verschiedene Methoden zur quantitativen Bestimmung von Sulfaten neben Fluoriden auf ihre Anwendbarkeit auf Aluminiumfluoride, insbesondere auf Kryolithe, geprüft.

1. Der Sodauszug lässt viel zu niedrige Werte finden, da die erforderliche vorausgehende quantitative Fällung des Aluminiumnitrates durch das Verhalten des Aluminiumfluorids Schwierigkeiten bereitet, die zum Genauigkeitsgrad dieser Methode in keinem Verhältnis stehen.

2. Die Calciumbichromatmethode zur quantitativen Scheidung der Flußsäure und Schwefelsäure musste verworfen werden, da es nicht gelingt, Bariumfluorid quantitativ zu fällen. Die gleichzeitige Gegenwart von Aluminiumfluorid stört sehr, da geringe Mengen dieses Salzes trotz mehrmaliger Abscheidung von Aluminiumhydrat immer noch in Lösung bleiben und daher leicht in den Sulfatniederschlag gelangen. Bei der Untersuchung von künstlichen Kryolithen wurden unter diesen Vorichtsmaßregeln dann brauchbare Werte erhalten.

3. Die Benzidinsulfatmethode scheitert in ihrer Anwendung auf Kryolith im allgemeinen an der Schwierigkeit, die erforderlichen Konzentrationsverhältnisse einzuhalten.

4. Die Reduktion des Sulfats zu Sulfid durch Zinkstaub, Austreiben des Schwefels als Schwefelwasserstoff und Titrieren desselben führt zu guten Werten. Hierin ist eine Methode aufgefunden, die bei hinreichender Genauigkeit schnell durchführbar ist.

¹⁾ Compt. rend. 173, 836 (1921). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 42, 314 (1929).

1 g Fluorid wird mit 10 g Zinkstaub in einem glasierten Porzellantiegel gut gemischt und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserstoffstrom auf etwa 500° erhitzt. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, bringt Tiegel samt Inhalt in einen Corleiskolben, fügt eine Messerspitze Aluminiumhydrat und kolloide Kieselsäure hinzu, zersetzt mit Salzsäure (1:1) und fängt den entweichenden Schwefelwasserstoff in 25%iger essigsaurer Cadmiumacetatlösung auf. Titration mit Jodlösung.

5. Völlig einwandfreie Werte werden nach völligem Austreiben der Flußsäure und Fällen der Sulfate als Bariumsulfat erhalten. Diese Methode ist zwar sehr umständlich, arbeitet jedoch einwandfrei und zuverlässig, zumal wenn der Sulfatgehalt weit unter 1 % liegt.

2 g Kryolith und 12 g Soda mischt man in einem Platintiegel und schmelzt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei 1000°. Die Schmelze löst man in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und verkocht das Kohlendioxyd. Das Aluminium wird mit NH_3 ausgefällt; der Niederschlag wird kalt abfiltriert (mit Rücksicht auf AlF_3), mit Salzsäure wieder gelöst, nochmals gefällt und kalt gewaschen, ohne auf das Filter zu spritzen. Die vereinigten Filtrate werden mit etwa 1 g staubfreier sulfatfreier Kieselsäure versetzt und fünfmal mit 50 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale eingedampft. Nach jedem Eindampfen wird der Rückstand vollständig gelöst, schliesslich das restliche Aluminium gefällt (das zuvor noch als AlF_3 in Lösung war); das Filtrat wird auf 700 ccm verdünnt und das vorhandene Sulfat als BaSO_4 ausgefällt. Von der angewendeten Menge Soda und Salzsäure wird in einem Blindversuch der Sulfatgehalt festgestellt.

Den Nachweis von Fluor in Pyriten, Blenden, Carbonaten, Silicaten und ähnlichen Mineralien führt man nach B. Théophile¹⁾ zweckmäßig unter Benutzung der Ätzwirkung der Flußsäure oder durch Zersetzen des Siliciumfluorids mit Wasser durch. Da Fluor in den Mineralien stets an Calcium gebunden ist, erfolgt dessen quantitative Bestimmung aus der Differenz des Gesamtcalciumgehalts und des in anderen Bindungen als Fluorid vorhandenen Calciums.

Über den Nachweis des Fluors in anorganischen Fluoriden berichtete vor längerer Zeit H. ter Meulen²⁾, dass die Gegenwart von Boraten in gleicher Weise wie die von Silicaten den Nachweis der Flußsäure durch die Ätzprobe verhindert, indem sich Borfluorid bildet. So ergibt ein Gemisch aus gleichen Teilen Calciumfluorid und Borax keine Spur einer Anätzung. Ebenso wird der Wassertropfennachweis durch Borate beeinflusst, da keine Gelatinierung erfolgt und das Wasser sich infolge von Borsäureausscheidung trübt. Bei Trübung des Wassertropfens und Untersuchung desselben unter der Lupe lässt sich die gleich-

¹⁾ Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1922, S. 281; durch Chem. Zentrbl. 93, IV, 212 (1922). — ²⁾ Chem. Weekbl. 20, 59 (1923); durch Chem. Zentrbl. 94, II, 943 (1923).

zeitige Gegenwart von Borsäure und Fluorid durch die Ausscheidung feiner Krystalle nachweisen.

Auf weitere Arbeiten über die Analyse des Flußspates, die sich mehr auf die Beschreibung bekannter Verfahren beschränken und auf analytischem Gebiet nichts Neues bringen, sei verwiesen¹⁾.

Eingehende Mitteilungen über die Analyse des Flußspates stammen von G. E. F. Lundell und J. I. Hoffmann²⁾. Die Arbeit bildet die Grundlage zu einer Normierung der Untersuchungsmethoden für Flußspat und ist im Bureau of Standards durchgeführt worden.

Die Probe wird zunächst fein gemahlen, da gröbere Teilchen beim Erhitzen die Neigung zeigen, zu zerspringen; zur Wasserbestimmung wird die Probe darauf 1 Stunde bei 105–110° getrocknet und der Gewichtsverlust festgestellt.

CO₂. Zur Kohlensäurebestimmung wird eine Probe mit verdünnter Salzsäure, die auf 100 *ccm* 1 *g* Borsäure enthält, zum Sieden erhitzt, die Abgase werden nach dem Trocknen in Schwefelsäure und Überleiten über mit Kupfersulfat getränkten Bimsstein über Natronkalk geleitet. Dessen Gewichtszunahme ergibt den CO₂-Gehalt der Probe.

SiO₂. 1 *g* Einwage wird in einem 50 *ccm* fassenden Becherglas mit 3 *ccm* einer Essigsäure-Brommischung (hergestellt durch Mischen von 20 *ccm* Brom mit 80 *ccm* Eisessig) versetzt und nach dem Bedecken mit einem Uhrglas 10 Minuten auf einem siedenden Wasserbad erhitzt; anschliessend werden 10 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Br-KBr-Lösung (mit Brom gesättigte 20%ige Kaliumbromidlösung) zugegeben. Nach einstündigem Stehen gibt man noch 5 *ccm* einer 50%igen Ammoniumacetatlösung zu und lässt weitere 10 Minuten stehen. Der Rückstand wird durch Filterschleim abfiltriert und mit 30–40 *ccm* heissem Wasser ausgewaschen, in einem Platintiegel bei etwa 650° geglüht und gewogen. Darauf gibt man dem Rückstand 3 *ccm* Flußsäure zu, raucht ab und wiederholt das Abrauchen mit Flußsäure. Anschliessend glüht man nochmals bei 650° und wägt. Der Gewichtsverlust gibt den SiO₂-Gehalt der Einwage an. Zwecks Vermeidung des Verdampfens von Blei und Zink darf die Glühtemperatur von 650° nicht überschritten werden.

CaF₂. a) Schiedsmethode. 0,5000 *g* werden in einem Platintiegel von 30 *ccm* Fassungsvermögen mit 15 *ccm* 10%iger Essigsäure übergossen und unter öfterem Umrühren mit einem dünnen Glasstab etwa 30 Minuten lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand bei Rotglut verascht und gewogen. Nunmehr versetzt man den Tiegelinhalt mit 3 *ccm* Flußsäure, dampft zur Trockne, gibt 1–2 *ccm* Schwefelsäure zu, verdampft zur Trockne und

¹⁾ Chem. Ztg. 45, 792 (1921); ferner P. Drawe, Chem. Ztg. 49, 497, 623 (1925). — ²⁾ Bureau Standards Journ. Res. 2, 671 (1929); durch Chem. Zentrbl. 100, II, 332 (1929).

wiederholt das gleiche Verfahren einmal mit 3 *ccm* Schwefelsäure und zwei bis dreimal mit 60—70 %iger Überchlorsäure. Darauf wird der Rückstand in einem Becherglas mit 150 *ccm* verd. Salzsäure (5:95) übergossen. Man erhitzt 10 Minuten zum Sieden, filtriert vom Unlöslichen *x* ab, leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein und macht ammoniakalisch, sättigt weiter mit Schwefelwasserstoff und wäscht den Metallsulfidniederschlag mit Ammoniumsulfid-Ammoniumchloridlösung aus. Das Filtrat säuert man nach dem Neutralisieren mit weiteren 20 *ccm* Salzsäure an und erhitzt zum Vertreiben des Schwefelwasserstoffs kurze Zeit zum Sieden; darauf gibt man Brom-Bromkaliumlösung zu, bis die Lösung gelb bleibt, erhitzt weiter, um den ausgeschiedenen Schwefel zu oxydieren und versetzt schliesslich mit 2 *g* Ammoniumoxalat und überschüssigem Ammoniak. Diese Lösung wird etwa 1½ Stunden auf 95° erhitzt, abgekühlt und der Niederschlag von Calciumoxalat auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit einer 0,1 %igen Ammoniumoxalatlösung ausgewaschen, gegläht und als CaO gewogen. Umrechnungsfaktor *a g* CaO geben 1,392 *a g* CaF₂. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, das ausgeschiedene Calciumoxalat mit Permanganat zu titrieren. Der Fehler der Methode beträgt etwa $\pm 0,25\%$.

b) Technische Bestimmungsmethode. 0,5 *g* Einwage werden zweimal nacheinander mit 3—5 *ccm* 60—70 %iger Überchlorsäure abgeraucht. Der Rückstand wird zur Trockne verdampft und in einem Becherglas in 100 *ccm* verdünnter Salzsäure (5:95) zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren wird die Lösung in eine 250 *ccm* fassende graduierte Flasche gespült und aufgefüllt. Davon werden 100 *ccm* abpipettiert und in ein 400 *ccm*-Becherglas gegeben. Man erhitzt diese Lösung zum Sieden, neutralisiert mit Ammoniak nach Zugabe von etwas Methylorange als Indikator und versetzt mit 10 %iger Oxalsäure, bis der Indikator nach Rot umschlägt; darauf gibt man weitere 10 *ccm* Oxalsäure und 50 *ccm* einer 4 %igen Ammoniumoxalatlösung zu. Das Ganze wird 1 Stunde auf 95° gehalten, auf Zimmertemperatur abgekühlt, das ausgeschiedene Calciumoxalat durch einen Platin-Gooch-tiegel filtriert und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wird in 100 *ccm* verd. Schwefelsäure (5:95) gelöst, nahezu zum Sieden erhitzt und mit 0,2 *n*-Permanganatlösung titriert. 1 *ccm* 0,2 *n*-Permanganatlösung entspricht 0,00781 *g* CaF₂. Zur Korrektur sind zu dem Ergebnis 0,0050 *g* Calciumfluorid zuzuzählen. Der Fehler dieses Verfahrens beträgt $\pm 0,5\%$.

Schwefel. 1 *g* Einwage wird mit einem Gemisch von 10 *g* Kaliumcarbonat und 0,5 *g* Kaliumnitrat im Platintiegel aufgeschlossen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in 150 *ccm* warmem Wasser aufgenommen; das Unlösliche wird abfiltriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft, dies wird nochmals wiederholt. Man nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure (2:98) auf, filtriert, versetzt mit 5 *ccm* einer 5 %igen

Bariumchloridlösung und bringt das ausgeschiedene Bariumsulfat zur Wägung.

Barium. 5 g der Probe werden in einer Platinschale auf dem Wasserbad mit Flußsäure abgedampft; darauf gibt man zweimal nacheinander 5 ccm Salpetersäure und 25 ccm 60–70 %ige Überchlorsäure zu und dampft bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 50 ccm verd. Salzsäure (1:10) aufgenommen und aufgeköcht. Falls ein Rückstand verbleibt, filtriert man ihn ab, wäscht mit heissem Wasser nach, trocknet, glüht bei Dunkelrotglut des Platintiegelbodens aus und raucht nach dem Erkalten und nach Zugabe von 5–10 ccm Flußsäure und 5–10 ccm Schwefelsäure ab. Der Rückstand wird mit 1 g Soda aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze mit Wasser aufgenommen, das Unlösliche wird abfiltriert, mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt und nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert. Die vereinigten Filtrate gibt man zu dem ersten Filtrat, verdünnt auf 200 ccm, erhitzt zum Sieden und fügt unter Umrühren tropfenweise 4 ccm verdünnte Schwefelsäure zu. Nach mehrstündigem Sieden lässt man auf 40–50° abkühlen, filtriert und wäscht den Niederschlag von BaSO_4 zwecks Entfernung etwa mitgefällten Calciumsulfates gründlich mit verdünnter Salzsäure (1:99) aus.

H. Brückner.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Untersuchung der Fette. Um die unklaren Begriffe „Unverseifbarkeit“, „verseifbares Gesamtfett“ usw. zu umgehen, schlägt K. Rietz¹⁾ folgende Methodik der Rohfettuntersuchung vor:

a) Bestimmung des Ätherextraktes nach Vorbehandlung des Materials mit Salzsäure. Das hierbei erhaltene Fett stellt die Summe dar von Neutralfett, freien Fettsäuren, an Basen gebundenen Fettsäuren, Unverseifbarem und etwa sonst noch ätherlöslichen Stoffen.

b) Bestimmung der Säurezahl des Rohfettes. Die Zahl ist ein Ausdruck für die freien Fettsäuren.

c) Verjagen des Alkohols aus der von der Säurezahlbestimmung zurückbleibenden Lösung, darauffolgend Zersetzung mit Salzsäure, Ausäthern und Bestimmung der Säurezahl im Ätherextrakt. Dieser Wert ergibt die Summe von freien und an Basen gebundenen Fettsäuren.

d) Bestimmung des Unverseifbaren.

Im Rahmen einer Tagung der Deutschen Fettanalysen-Kommission wird die Untersuchung der Speisefette in Sonderheit

¹⁾ Chem. Umschau 36, 182 (1929).