

kondensierte Flüssigkeitsanteile zurückbleiben. Das so getrocknete Filterröhrchen wird nach Abnahme der Verbindung mit der Pumpe und nach der Entfernung des Luftfilters ebenso wie die Absorptionsapparate zuerst mit feuchtem Flanell und hierauf mit Rehlederläppchen abgewischt und am besten sofort in die Wage gelegt.

Infolge der großen Asbestmasse ist die Gewichtskonstanz dieser Apparate erst nach 30 Minuten erreicht. Werden sie vor Staub geschützt aufbewahrt, so kann man als Anfangsgewicht immer das letztnotierte Gewicht in Rechnung setzen.

Wir verwenden diese Röhrchen für alle drei Halogensilber-niederschläge hintereinander; denn für alle drei gelten dieselben analytischen Regeln der Behandlung. Hat die Menge der Halogensilberniederschläge 50—60 mg erreicht, so beginnt die Filtration schwierig zu werden und es empfiehlt sich dann, das Halogensilber mit konzentrierter erwärmter Cyankaliumlösung zu entfernen. Hat man diese mit Wasser verdrängt, unterzieht man das Röhrchen dem früher geschilderten Waschprozesse mit warmer Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol, indem man mit jeder dieser Flüssigkeiten den oberen Raum des Filterröhrchens zweimal bis zum Rande vollfüllt.

### Die Reagenzien.

Es ist selbstverständlich, daß die zur Ausführung der Halogenbestimmung erforderlichen Reagenzien absolut frei von Halogenen sein müssen. Außerdem müssen die verwendeten Lösungen vollkommen klar und frei von suspendierten Teilchen sein. Daher empfiehlt es sich, die erforderlichen Lösungen nicht unmittelbar aus den Vorratsflaschen zuzusetzen, sondern erst in Reagensgläser abzufüllen, und wenn sie dort einwandfrei befunden worden sind, zu verwenden. Sogar das

#### destillierte Wasser

erfordert einige Sorgfalt bei der Herstellung und darf in einer Menge von 10 ccm, mit fünf Tropfen Salpetersäure und ebensoviel Silbernitrat versetzt, nach zehn Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbade keine Spur einer Opalescenz zeigen. Man verschließt die Mündung der Vorratsflasche zweckmäßigerweise mit einem Natronkalkrohr, um die Laboratoriumsluft abzuhalten.



### Die konzentrierte Salpetersäure

wird öfters chlorhaltig angetroffen. Daher ist es am besten, sich eine sicher chlorfreie Säure für diese Zwecke durch Destillation über Silbernitrat zu bereiten. Dies erfolgt am besten aus einer tubulierten Retorte, durch deren Tubulus ein kapillarverjüngtes Glasrohr bis auf den Boden der Retorte reicht, um einen durch Sodalösung gewaschenen Kohlendioxidstrom aus einem Kipp-schen Apparate durchzuleiten. Die so erhaltene chlorfreie Salpetersäure verwahre man am besten in einer braunen Flasche mit Glasstöpsel und Glaskappe, um ein Verderben durch die Laboratoriumsluft zu vermeiden.

### Die halogenfreie Sodalösung.

Die Gewinnung halogenfreier Natriumcarbonatlösung bereitete lange Zeit große Mühe, bis wir auf die vorzügliche Vorschrift von B. Reinitzer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 575. 1895) aufmerksam wurden.

Man rührt etwa 500 g reines käufliches Bicarbonat mit wenig Wasser zu einem Brei an, saugt ab und wiederholt diesen Vorgang, bis die Chlorreaktion mit dem letzten Filtrat kaum mehr merkbar ist. Von dem so gewaschenen Natriumbicarbonat trägt man in ein Becherglas aus Jenaer Geräteglas, in dem sich etwa 200 g Wasser befinden, das auf 80° erwärmt wurde, solange unter Umrühren ein, bis ein Teil ungelöst bleibt. Jeder solcher Eintragung folgt starke Kohlensäureentwicklung; hierauf filtriert man die heiße Lösung durch ein zuvor sorgfältig mit heißem destillierten Wasser halogenfrei gewaschenes Faltenfilter und kühlt das Filtrat möglichst tief ab. Nach längerem Stehen scheidet sich ein Salz von der Zusammensetzung:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  krystallisiert aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenigem Wasser prüft man die Krystallisation, indem man 1 g in Wasser aufschwemmt, diese Aufschwemmung mit halogenfreier Salpetersäure und mit Silbernitrat versetzt und überdies noch 5 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Bei richtigem Vorgehen darf nach dem Abkühlen nicht einmal bei schiefer Beleuchtung die geringste Opalescenz bemerkbar sein. Wäre dies trotzdem der Fall, so müßte das Umkrystallisieren aus 80grädigem Wasser noch einmal vorgenommen werden. Von dem einwandfreien Salz trägt man nun soviel in kochendes destilliertes Wasser ein, daß



man davon eine gesättigte Lösung erhält, und füllt sie noch warm in die Vorratsflasche ein, in der beim Abkühlen reine Soda auskrystallisiert. Ist die Lösung im Laufe der Zeit verbraucht worden, so kann man durch Nachfüllen von reinem destillierten Wasser aus dem vorhandenem Bodenkörper sich wieder auf lange Zeit eine brauchbare Lösung bereiten. Den Glasstopfen der Vorratsflasche überstreiche ich immer mit einer Lösung von Paraffin in Benzol, um das Einwachsen zu verhindern und zum Schutz vor Verstauben der Mündung stülpe ich ein Becherglas über die Flasche.

### Die halogenfreie Bisulfitlösung

bereitet man sich aus der konzentrierten halogenfreien Sodalösung durch sehr langsames Einleiten von halogenfreiem Schwefeldioxyd unter Vermeidung jeder Erwärmung, am besten unter Kühlung. Steigt hingegen die Temperatur während des Einleitens des Schwefeldioxyds, so kommt es zur Bildung oft nicht unbeträchtlicher Mengen von Thiosulfat, das beim Ansäuern zur Schwefelabscheidung führt. Das Schwefeldioxyd bereite man sich in einem kleinen Gasentwicklungsapparat aus käuflichem Bisulfit durch langsames Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure und leite das entbundene Schwefeldioxyd, bevor es durch das Einleitungsrohr in die vorgelegte halogenfreie und gekühlte Sodalösung eintritt, durch eine Röhre, die mit konzentrierter halogenfreier Sodalösung befeuchtete Glaswolle enthält.

Mit der so erhaltenen Sulfitlösung fülle man sich Reagensgläser halb voll und schmelze sie hierauf unter Bildung einer langen Kapillare zu. Auf diese Weise kann man sich einen größeren Vorrat an reiner Sulfitlösung bereithalten. So wäre es auch einer unserer großen chemischen Firmen möglich, dieses Präparat in Handel zu bringen. Vor Gebrauch schneidet man die ausgezogene Spitze der Kapillare ab und entnimmt daraus durch Anwärmen mit der Hand tropfenweise die Lösung, hierauf kann die gut abgewischte Spitze mit einem Tropfen Paraffin oder durch Zuschmelzen wieder verschlossen werden.

Die so hergestellte Sulfitlösung darf, um den Anforderungen für die Halogenbestimmung zu entsprechen, in der Menge von 20—40 Tropfen mit halogenfreier Sodalösung alkalisch gemacht und mit 3—5 Tropfen Perhydrol durch fünf Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen mit einer Mischung von 1 bis



2 ccm halogenfreier Salpetersäure und  $\frac{1}{2}$  ccm Silbernitratlösung versetzt, auch nach zehn Minuten langem Erhitzen im siedenden Wasserbad nicht die Spur einer Trübung zeigen.

Es wäre wünschenswert, daß eine unserer großen Firmen für chemische Bedarfsartikel in zugeschmolzenen Glasröhrchen etwa in Packungen zu 20 ccm einwandfreie Lösungen von halogenfreiem Natriumcarbonat und halogenfreiem Bisulfit in den Handel brächte, weil die Herstellung dieser Präparate manchem zu zeitraubend vorkommen dürfte.

### Die Silbernitratlösung

wird aus käuflichem, krystallisiertem Silbernitrat in der Stärke einer 5proz. Lösung hergestellt. Etwa vorhandene Trübungen derselben setzen sich über Nacht zu Boden und beeinträchtigen ihre Verwendbarkeit weiter nicht.

### Die Ausführung der Halogenbestimmung.

In einem weiten Reagensglas (Abb. 26 R) von etwa 25 mm Durchmesser, das zuvor mit Schwefelchromsäure und Wasser vollkommen gereinigt worden ist, bereitet man sich eine Mischung von etwa 2 ccm konzentrierter halogenfreier Sodalösung und drei Tropfen der reinen Bisulfitlösung. Diese Lösung saugt man in das Perlenrohr auf, um damit die Perlen zu benetzen, wobei man durch entsprechendes Neigen des Rohres die Flüssigkeit auf sämtliche Perlen verteilt. Den Überschuß bläst man dann aus und beläßt zum Schutze vor Verunreinigungen das weite Reagensglas über dem mit Perlen erfüllten Anteile des Rohres, indem man dieses und das Reagensglas mit der rechten Hand festhält. Mit der Linken schiebt man bei annähernd horizontaler Lage des Ganzen, und nachdem man die weite Mündung des Rohres zum Schutze gegen hineinfallende Eisenteilehen mit einem Wappropfen verschlossen hat, eine 150 mm und darauf eine 35 mm lange, nicht zu eng anschließende Eisendrahtnetzrolle über den Teil desselben, der in der Ausdehnung von 14 cm durch den Langbrenner später erhitzt werden soll. Nun legt man das Perlenrohr auf das Verbrennungsgestell und klemmt zweckmäßigerweise das darüber hinausragende Ende mit der weiten Mündung in einer gewöhnlichen Stativklammer fest. Über das Verbrennungsgestell sollen auf der anderen Seite außer dem mit Perlen gefüllten Teil