

Über eine Methode zur directen Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod, und des Broms neben Jod.

Von G. Vortmann.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1882.)

Vor zwei Jahren veröffentlichte ich eine kurze Mittheilung über eine neue Methode zur Erkennung des Chlors neben Brom und Jod, und führte damals an, dass dieselbe auch quantitativ anwendbar sei.¹

Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu Hyperoxyden bei Gegenwart von Essigsäure. Es erleiden Chloride beim Erwärmen mit Bleihyperoxyd und Essigsäure keine Veränderung; dieses ist allerdings nicht absolut richtig, denn es hängt von der Concentration der Essigsäure ab, ob die Chloride unzersetzt bleiben, aber unter denselben Umständen, unter welchen Essigsäure und Bleihyperoxyd auf Chloride keine Einwirkung zeigen, werden Bromide und noch leichter die Jodide vollständig zerlegt, indem die Halogene im freien Zustande entweichen.

Chloride werden ferner beim Kochen mit Manganhyperoxyd und Essigsäure nicht angegriffen; Bromide werden durch Manganhyperoxyd und Essigsäure nur bei grösseren Concentrationen der letzteren theilweise zerlegt, bei genügender Verdünnung erleiden sie hingegen keine Veränderung, während Jodide durch Manganhyperoxyd und Essigsäure unter Jodausscheidung sehr leicht zersetzt werden.

¹ Berl. Ber. XIII. 325. Vergl. auch Berl. Ber. XV. 1106.

Zur Untersuchung dienten chemisch reines Chlor-, Brom- und Jodkalium; die Prüfung dieser Präparate auf ihre Reinheit ergab folgendes Resultat:

0·4633 Grm. Chlorkalium gaben 0·8879 Grm. Chlorsilber und 0·0026 Grm. Silber, daraus berechnen sich 0·4636 Grm. Chlorkalium.

0·4018 Grm. Bromkalium gaben 0·6255 Grm. Bromsilber und 0·0050 Grm. Silber, somit wurden gefunden 0·40177 Grm. Bromkalium.

0·5320 Grm. Jodkalium gaben 0·7487 Grm. Jodsilber und 0·0026 Grm. Silber, somit gefunden 0·5331 Grm. Jodkalium.

Das Bleihyperoxyd war aus Mennige durch Auskochen derselben mit Salpetersäure bereitet worden; als Manganhyperoxyd diente sehr reiner Pyrolusit, der durch Auskochen mit Salpetersäure gereinigt wurde. Künstlich bereitetes Manganhyperoxyd hat den Vortheil, dass die Flüssigkeiten ruhiger kochen, während sie beim natürlichen bald stossen; es lässt sich aber ersteres schlechter filtriren und auswaschen.

Die Prüfung dieser beiden Präparate ergab folgendes Resultat:

1·8872 Gr. Bleihyperoxyd verloren beim Glühen 0·1286 Grm. an Gewicht, das ist 6·81%. (Ber. für $\text{Pb O}_2 = 6·7\%$.)

Der Pyrolusit löste sich in Salzsäure leicht und vollständig auf und gab kaum eine Eisenreaction; 0·7572 Grm. des fein gepulverten und bei 110° getrockneten Minerals gaben beim Glühen mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrom 0·7527 Grm. Mangansulfür (statt wie sich für MnO_2 berechnet 0·7572 Grm.)

Bevor ich zur näheren Beschreibung der Trennungsmethode und zur Anführung der Analysen übergehe, will ich Versuche über das Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu einigen Hyperoxyden mittheilen.

Verhalten der Chloride.

Erhitzt man Chloride mit Bleihyperoxyd und Essigsäure, so werden dieselben, falls die Essigsäure nicht zu concentrirt war, nicht im Mindesten angegriffen.

0·5899 Grm. Chlorkalium wurden in ungefähr 100 CC Wasser gelöst, die Lösung nach Zusatz von 3—5 CC 50%iger

Essigsäure in eine Schale auf dem Wasserbade zum Trocknen verdampft; der Rückstand wurde nochmals mit derselben Menge Wasser und Essigsäure übergossen, die Flüssigkeit wieder abgedampft und diese Operation noch dreimal vorgenommen; schliesslich wurde der Rückstand mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure ausgekocht, die Lösung filtrirt und im Filtrate das Chlor mit Silbernitrat gefällt. Es wurden erhalten 1·1281 Grm. Chlorsilber und 0·0049 Grm. Silber, diese entsprechen 0·58982 Grm. oder 99·987% des angewandten Chlorkaliums.

0·3351 Grm. Chlorkalium ebenso behandelt gaben 0·6335 Grm. Chlorsilber und 0·0084 Grm. Silber, entsprechend 0·33512 Grm. Chlorkalium oder 100·07%.

Andere Chloride verhalten sich ebenso. Manganchlorür wird beim Kochen mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure nur in der Art zersetzt, dass sich das Mangan als Hyperoxyd oder nach Gibbs¹ vielmehr als eine Verbindung von der Formel $MnO_2 + 4 Pb O_2$ mit 7·5% Wasser abscheidet und das Chlor als Chlorblei in Lösung bleibt, freies Chlor tritt aber nicht auf.

Eine Beleganalyse habe ich nur noch für das Zinkchlorid ausgeführt; diese Verbindung schien mir deshalb wichtiger, weil sich Chlor-, Brom- und Jodsilber sehr leicht in das entsprechende Zinksalz überführen lassen, was besonders dann empfehlenswerth sein dürfte, wenn in einer Lösung ausser Chlor-, Brom- und Jodverbindungen auch noch andere Säuren oder Basen vorhanden sind, die möglicherweise die Trennung irgendwie beeinflussen könnten.

0·3628 Grm. Chlorkalium wurden in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor mit Silbernitrat ausgefällt; das Chlorsilber wurde gut ausgewaschen, vom Filter herabgespült und mit Zinkstaub reduziert; die Reduktion wurde durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und gelindes Erwärmen befördert.

Die so erhaltene Chlorzinklösung wurde vom Silber und überschüssigem Zink abfiltrirt und nach Zusatz von Bleihyperoxyd und 2—3 CC. 50% Essigsäure auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft. Nach nochmaligem Eindampfen mit

¹ Z. f. a. Ch. III. (1864). 331.

Wasser und einigen Tropfen Essigsäure wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Silbernitrat gefällt. Ich erhielt hierbei 0·6947 Grm. Chlorsilber und 0·0021 Grm. Silber, entsprechend 0·36259 Grm. Chlorkalium oder 99·94% der angewandten Menge.

Behandelt man Chloride mit starker Essigsäure bei Gegenwart von Bleihyperoxyd, so werden sie theilweise unter Chlorentwicklung zersetzt. Uebergießt man z. B. ein Gemenge von festem Chlorkalium und Bleihyperoxyd mit 50%iger Essigsäure, so färbt sich dieselbe bald gelb und beim Erwärmen entweicht Chlor, schon am Geruche leicht erkennbar. Ich habe nachträglich auch den diesbezüglichen Versuch der Herren Müller und Kircher¹ in der Art ausgeführt, dass ich 0·4313 Grm. Chlorkalium mit Bleihyperoxyd und 100 CC. 25%iger Essigsäure 6 Stunden lang am Rückflusskühler kochte; das entweichende Chlor war schon nach kurzer Zeit an der Blaufärbung eines Streifens Jodkaliumstärkepapier erkennbar; nach sechsstündigem Kochen wurde auf dem Wasserbade eingedampft und im Rückstande das unzersetzte Chlorkalium bestimmt, es wurden so nur noch 0·39628 Grm. oder 91·88% gefunden.

Von 0·3104 Grm. Chlorkalium, welche nach Zusatz von Bleihyperoxyd und 50 CC. 25%iger Essigsäure auf dem Wasserbade abgedampft wurden, blieben nur 0·24424 Grm. oder 78·68% unzersetzt im Rückstande nachweisbar.

0·3038 Grm. Chlorkalium wurden mit Bleihyperoxyd und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit ganz verdampft war; im Rückstande wurden noch 0·29382 Grm. das sind 96·71% Chlorkalium gefunden; als die Flüssigkeit bereits auf einen kleinen Rest eingedampft war und ein Streifen Jodkaliumstärkepapier einige Zeit den Dämpfen ausgesetzt wurde, zeigte sich eine schwache Bläuung desselben. Bei einem anderen Versuche wurden 0·2988 Grm. Chorkalium mit Bleihyperoxyd und 50 CC. 5%iger Essigsäure auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft; im Rückstande wurden noch 0·29273 Grm. Chlorkalium, somit 98·63% der ursprünglich vorhandenen Menge gefunden.

¹ Berl. Ber. XV. 812.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, obwohl Chloride bei Gegenwart von Bleihyperoxyd durch starke Essigsäure zerlegt werden, die Zersetzung bei Anwendung von hinlänglich verdünnter Essigsäure vollkommen vermieden werden kann. In den obigen Versuchen, wo das Chlorkalium nicht die mindeste Zersetzung erlitten hatte, war die angewandte Essigsäure höchstens 2 bis 3^o/₁₀ig. Bei der Trennung der Chloride von Bromiden und Jodiden kann dieselbe jedoch auch noch schwächer sein, wenn ihre Menge nur hinreicht die Halogenwasserstoffsäuren in Freiheit zu setzen und das gebildete Bleioxyd zu lösen.

Was das Verhalten der Chloride zu Manganhyperoxyd und Essigsäure anbetrifft, so hat man auch hier festzuhalten, dass dieselben bei Anwendung stärkerer Essigsäure eine minimale Zersetzung erleiden.

0.2718 Grm. Chlorkalium wurden mit Manganhyperoxyd und 50 CC. 25^o/₁₀iger Essigsäure auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne abgedampft; im Rückstande fanden sich noch 0.27019 Grm. Chlorkalium, das sind 99.41^o/₁₀₀ vor. 0.4097 Grm. Chlorkalium wurden mit Manganhyperoxyd und 50 CC. 5^o/₁₀iger Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft und das Eindampfen nach Zusatz einer gleichen Menge Essigsäure wiederholt; der Rückstand wurde im Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Silbernitrat gefällt.

Die Menge des Chlorsilbers betrug 0.7849 Grm., die des Silbers 0.0022 Grm.; hieraus berechnen sich 0.40955 Grm. Chlorkalium oder 99.96^o/₁₀₀.

Bei Anwendung von verdünnter Essigsäure hat man somit nicht die geringste Zersetzung zu befürchten.

Verhalten der Bromide.

Auch Bromide werden durch Manganhyperoxyd und Essigsäure grösserer Concentration etwas angegriffen, ähnlich wie Chloride unter denselben Umständen durch Bleihyperoxyd; nur ist zu bemerken, dass die Zersetzung der Bromide durch Manganhyperoxyd bei gleicher Concentration der Essigsäure schwieriger vor sich geht, als die der Chloride durch Bleihyperoxyd. Bei Anwendung sehr verdünnter Essigsäure (2—3^o/₁₀) erleiden sie jedoch keine Zersetzung, wie aus folgenden zwei Versuchen hervorgeht:

0·1338 Grm. Bromkalium wurden mit Manganhyperoxyd und ungefähr 50 CC. 2—3%iger Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft und diese Operation nach jedesmaligem Zusatz einer gleichen Menge Essigsäure noch zweimal wiederholt. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und aus dem Filtrate das Brom mit Silbernitrat ausgefällt. Es wurden erhalten 0·2069 Grm. Bromsilber und 0·0025 Grm. Silber, entsprechend 0·13383 Grm. Bromkalium oder 100·02% der angewandten Menge.

0·1338 Grm. Bromkalium ebenso behandelt gaben 0·2078 Grm. Bromsilber und 0·0019 Grm. Silber, entsprechend 0·13374 Grm. Bromkalium oder 99·955%.

Wesentlich anders verhalten sich Bromide zu Bleihyperoxyd. Eine neutrale wässerige Lösung eines Bromalkalis erleidet durch Bleihyperoxyd keine sichtbare Veränderung, nicht einmal bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° C. Bei wiederholtem Eindampfen der neutralen Lösung mit Bleihyperoxyd tritt aber dennoch eine geringe Zersetzung ein, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

0·6473 Grm. Bromkalium wurden mit Bleihyperoxyd und Wasser dreimal auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Die Lösung des Rückstandes gab bei der Fällung mit Silbernitrat 1·010 Grm. Bromsilber und 0·0019 Grm. Silber, entsprechend 0·64166 Grm. Bromkalium, das ist 99·12% der angewandten Menge.

Säuert man jedoch die Lösung mit etwas verdünnter Essigsäure an, so findet sofort Ausscheidung von Brom statt, die durch Erwärmen begünstigt wird. Beim Kochen entweicht das Brom; wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt oder die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so gelingt es bei kleineren Brommengen (unter 0·5 Grm. Bromkalium entsprechend) dasselbe vollständig zu verjagen, wenn man das Eindampfen mit verdünnter Essigsäure noch ein- oder zweimal wiederholt.

Um die erforderlichen Mengenverhältnisse kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt: eine gewogene Menge Bromkalium wurde in ungefähr 50 CC. Wasser gelöst, die Lösung nach Zusatz einiger CC. verdünnter Essigsäure zum Kochen erhitzt und nach und nach mit geringen Mengen Bleihyperoxyd

versetzt, bis ein Theil desselben auch nach längerem Kochen unzersetzt blieb.

In drei Versuchen wurden verbraucht auf:

a)	1·0336 Grm. Bromkalium	0·9913 Grm. PbO ₂
b)	1·1555 „ „	1·2478 „ „
c)	1·1224 „ „	1·3098 „ „

Beim ersten Versuch (a) war etwas zu wenig Bleihyperoxyd zugesetzt worden, da nach 15 Minuten langem Kochen das noch ungelöste Bleihyperoxyd allmählich ganz in Lösung ging; beim zweiten (b) und dritten (c) Versuch wurde etwas zu viel Bleihyperoxyd genommen, welches auch bei längerem Kochen sich nicht veränderte. Auf gleiche Gewichtsmengen Bromkalium wurden somit in den drei Versuchen an Bleihyperoxyd verbraucht:

a)	auf 119·1 (= 1 Mol.) KBr	114·2 Pb O ₂
b)	„ 119·1 (= 1 Mol.) KBr	129·4 „
c)	„ 119·1 (= 1 Mol.) KBr	138·98 „

Die Gleichung



verlangt auf 119·1 Gewichtstheile Bromkalium 119·5 Th. Bleihyperoxyd, es kommt daher die im ersten Versuche gefundene Menge Bleihyperoxyd, wo letzteres sich eben noch löste, der theoretischen Zahl noch am nächsten.

Um die Menge des noch unzersetzten Bromkaliums zu bestimmen, wurden die im ersten und dritten Versuch erhaltenen Flüssigkeiten auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, im Rückstand das Bromkalium mit Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Silbernitrat gefällt. Im Versuch

a)	wurden noch 0·14102 Grm. Bromkalium = 13·64%
c)	„ „ 0·01904 „ „ = 1·696%

der angewandten Menge gefunden; das Brom konnte somit auch bei einem Ueberschuss von Bleihyperoxyd durch einmaliges Eindampfen mit verdünnter Essigsäure nicht vollständig entfernt werden.

Um zu prüfen, ob dies auch bei geringeren Brommengen der Fall ist, wurden 0·490 Grm. Bromkalium in Wasser gelöst, die Lösung nach Zusatz einiger CC. verdünnter Essigsäure zum Kochen erhitzt und allmählich mit Bleihyperoxyd versetzt, bis ein

Theil des letzteren unzersetzt blieb. Es wurden hierbei 0·5116 Grm. Bleihyperoxyd oder auf 1 Mol. (119·1 Gew. Th.) Bromkalium berechnet, 124·3 Th. Bleihyperoxyd verbraucht; die Flüssigkeit wurde sodann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung vom unzersetzten Hyperoxyd abfiltrirt und mit Silbernitrat gefällt; es wurden darin noch 0·01269 Grm. = 2·59% Bromkalium gefunden. In einem anderen Versuche, wo 0·9764 Grm. Bromkalium in Arbeit genommen wurden und das Eindampfen wiederholt wurde, blieben 0·02561 Grm. = 2·62% unzersetzt.

Hieraus ergibt sich, dass durch ein einmaliges Eindampfen mit Bleihyperoxyd und Essigsäure das Brom nicht vollständig ausgetrieben werden kann und dass bei grösseren Brommengen auch ein zweimaliges Eindampfen nicht zum gewünschten Ziele führt. Der Grund hiervon scheint darin zu liegen, dass, sobald grössere Mengen von Bleiacetat in Lösung sich befinden, diese die Zersetzung des Bromids erschweren, indem die Flüssigkeit dann nur bis zu einem dicken Syrup eingedampft werden kann. In solchen Fällen erspart man sich das mehrmalige Eindampfen und fällt das in Lösung gegangene Blei mit Schwefelwasserstoff heraus; das Filtrat vom Schwefelblei wird dann abermals mit Bleisuperoxyd und Essigsäure abgedampft, wobei schliesslich auch der letzte Rest des Bromids zerlegt wird; hievon habe ich mich durch qualitative Versuche überzeugt.

Bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Bromide bei Gegenwart von Essigsäure bildet sich unter Umständen auch Bromsäure; dies ist jedoch in den gewöhnlichen Fällen nicht zu befürchten, da man ja bei Analysen in der Regel nur mit verhältnissmässig geringen Mengen Brom zu thun hat. Bei gewöhnlichem Luftdruck bildet sich etwas Bromsäure, wenn man beispielsweise über ein Gramm Bromkalium von Anfang an mit viel Bleihyperoxyd und Essigsäure kocht. Wird Bromkalium mit der berechneten Menge Bleihyperoxyd und Essigsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 140° C. erhitzt, so gelingt es das Brom vollständig in Bromsäure überzuführen.

5 Grm. Bromkalium wurden mit 25 Grm. Bleihyperoxyd und 25 Grm. 30%iger Essigsäure zwei Stunden hindurch im geschlossenen Rohr auf 140° C. erhitzt; nach dieser Zeit war in der

Röhre neben unzersetztem Bleihyperoxyd eine geringe Menge eines weissen Salzes bemerkbar; nach weiteren zwei Stunden war das Hyperoxyd fast vollständig verschwunden und in schön weisses bromsaures Blei verwandelt; die über letzteren stehende Flüssigkeit war durch etwas freies Brom schwach gelb gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre war nur ein schwacher Druck bemerkbar. Es war somit nahezu sämmtliches Brom des angewandten Bromkaliums in Bromsäure verwandelt worden.

Die Zersetzung der Bromide durch Bleisuperoxyd erfolgt auch bei Anwesenheit anderer schwachen Säuren. So findet auf Zusatz von Borsäure eine allerdings nur schwache Einwirkung statt, so dass eine vollständige Zersetzung des Bromids nicht gelingt. Die Einwirkung der Borsäure ist so schwach, dass man beim Abdampfen Bromdämpfe gar nicht wahrnimmt.

Bleihyperoxyd zersetzt ferner Bromide auch bei Gegenwart von Oxalsäure unter Bromausscheidung. Da Oxalsäure auch durch Bleihyperoxyd allein unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird, schien die letztere zur schnelleren Austreibung des Broms sehr erwünscht, leider aber erfolgt die Zersetzung der Oxalsäure rascher, als die des Bromid's und wird das Bleioxalat durch Bleihyperoxyd nur schwer und unter starkem Aufschäumen zerlegt. Ferner scheinen Chloride durch Oxalsäure und Bleihyperoxyd auch zum Theil zersetzt zu werden, so dass dieselbe bei der Trennung von Bromiden und Chloriden nicht anwendbar ist.

Verhalten der Jodide.

Eine neutrale Lösung von Jodkalium mit Bleisuperoxyd versetzt, färbt sich nach längerem Stehen braun, besonders bei gelindem Erwärmen. Durch das Hyperoxyd wird das Jodkalium zum Theil zerlegt, indem Jod ausgeschieden wird und sich etwas Bleioxydjodblei bildet. Die über dem Bleihyperoxyd befindliche Flüssigkeit reagirt alkalisch, was sich wahrnehmen lässt, wenn dieselbe abfiltrirt und zur Entfernung des Jodes dann mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt wird. Die alkalische Reaction kann man auch erkennen, wenn man vorsichtig eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung zusetzt und dann erst mit Lackmuspapier prüft. Bei gewöhnlichem Druck wird jedoch

nur ein kleiner Theil des Jodkaliums zersetzt, gleichzeitig entsteht aber auch eine geringe Menge Jodsäure, da die durch Natriumhyposulfitlösung entfärbte Flüssigkeit nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder durch ausgeschiedenes Jod gelb wird.

3·6432 Grm. Jodkalium wurden in wenig Wasser gelöst, in gelinder Wärme mit Bleihyperoxyd digerirt und nach sechsstündiger Einwirkung auf 300 CC. verdünnt und absetzen gelassen.

50 CC. der Lösung brauchten 2·2 CC. $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 300 CC. „ „ somit 13·2 CC. $\frac{1}{10}$ „ „ „ „
 das heisst, es waren in der Lösung 0·16764 Grm. freies Jod vorhanden, diese entsprechen einer Zersetzung von 0·21925 Grm. Jodkalium; es waren somit nur 6·02% des Jodkaliums zersetzt worden.

Beim Erhitzen von Jodkalium mit Bleisuperoxyd und Wasser im geschlossenen Rohr findet auch keine stärkere Zersetzung desselben statt, es wird nur das ausgeschiedene Jod vom Hyperoxyd stärker oxydirt.

3 Grm. Jodkalium wurden mit 6 Grm. Bleisuperoxyd und Wasser im geschlossenen Rohr mehrere Stunden hindurch auf 200° C. erhitzt. Nach dem Erhitzen hatte das Hyperoxyd eine hellere Farbe, und die über demselben befindliche Flüssigkeit war gelb gefärbt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wurden für das Filtrat 0·4 CC. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verbraucht, entsprechend 0·00508 Grm. Jod oder 0·00664 Grm. Jodkalium; sodann wurde angesäuert, wobei wieder Jodausscheidung eintrat, ein Zeichen, dass in der Lösung auch Jodsäure sich befand; zur Bindung dieses Jods waren 18 CC. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung nothwendig, entsprechend 0·0381 Grm. Jod oder 0·04983 Grm. Jodkalium, das in der Lösung als Kaliumjodat enthalten war. Das Bleihyperoxyd wurde mit Natriumcarbonatlösung ausgekocht, wobei es seine ursprüngliche Farbe wieder erhielt und die filtrirte alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Zehntel-Natrium-Hyposulfit titirt; es waren davon 5·0 CC. erforderlich, diese entsprechen 0·0635 Grm. Jod oder 0·08305 Grm. Jodkalium. Es wurden somit im Ganzen 0·13952 Grm. Jodkalium, das ist 4·65% der angewandten Menge durch das Bleihyperoxyd zersetzt.

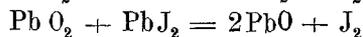
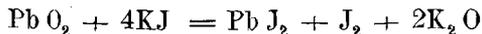
Eine vollständige Zerlegung erleiden Jodide, wenn man sie mit Bleihyperoxyd und Essigsäure behandelt. Zur Ermittlung der Mengenverhältnisse dienten folgende Versuche.

Jodkalium wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt, erwärmt und in dieselbe nach und nach Bleihyperoxyd eingetragen. Die ersteren Partien des letzteren lösen sich sofort auf und bewirken einen Niederschlag von krystallinischem Jodblei unter gleichzeitiger Jodausscheidung.

Wird mit dem Zusatz von Bleihyperoxyd fortgesetzt, so wird allmählich auch das Jodblei zerlegt und schliesslich erhält man eine in mässiger Wärme klare Lösung. Dieser Punkt tritt ein, wenn durch das Bleihyperoxyd so viel Jod ausgeschieden ist, dass es mit dem noch unzersetzten Jodkalium die Verbindung $KJ. J_2$ eingehen und als solche in Lösung bestehen kann, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

a)	3	Grm. Jodkalium	brauchten dazu	1·518	Grm. $Pb O_2$
b)	3	"	"	1·6249	" "
c)	6	"	"	2·8272	" "

Nach den Gleichungen



werden somit genau zwei Drittheile des angewandten Jodkaliums zerlegt werden müssen, um eine klare Lösung zu geben, d. h. auf 3 Grm. Jodkalium hätten 1·4388 Grm. Bleihyperoxyd verbraucht werden sollen, was mit den Versuchen vollständig übereinstimmt, da in den beiden Fällen a) und b) bereits etwas überschüssiges Hyperoxyd zugesetzt worden war, was eine Ausscheidung von festem Jod zur Folge hatte.

Wird mehr Bleisuperoxyd zugesetzt als obigen Gleichungen entspricht, so wird auch die Verbindung $KJ. J_2$ zerlegt, es scheidet sich mehr Jod aus, als das noch vorhandene Jodkalium zu lösen vermag und es setzt sich dasselbe in Form grauer Krystallblättchen zu Boden; diese enthalten jedoch, solange nicht die der Gleichung



entsprechende Menge Bleihyperoxyd eingetragen wurde, noch immer etwas Jodblei eingeschlossen. Wird die auf diese Art behandelte Flüssigkeit einige Zeit zum Kochen erhitzt, so entweicht das Jod vollständig.

1·5928 Grm. Jodkalium wurden in Wasser gelöst und nach Zusatz von Essigsäure gelinde erwärmt, und so lange mit Bleihyperoxyd in kleinen Partien versetzt, als dieses sich noch vollständig löste; es wurden hierbei 0·8185 Grm. verbraucht. Sodann wurde zum Kochen erhitzt und mit dem Zusatz des Bleihyperoxyds so lange fortgesetzt, bis ein geringer Theil desselben unzersetzt blieb und das Jod vollständig ausgetrieben war; diese Menge betrug 0·385 Grm.

Nach obigen Gleichungen hätten an Bleihyperoxyd verbraucht werden sollen

- a) bis zur Bildung der Verbindung $KJ \cdot J_2$. 0·76393 Grm.
 b) bis zur vollständigen Zersetzung des KJ . 0·38197 „
Im Ganzen . 1·14590 Grm.

Es wurden verbraucht:

- a) 0·8185 Grm.
 b) 0·3850 „
Im Ganzen . 1·2035 Grm.

In Anbetracht dessen, dass in warmer Lösung operirt und dass das Bleihyperoxyd in geringem Ueberschuss zugesetzt werden musste, zeigen diese Zahlen noch eine hinlänglich befriedigende Uebereinstimmung.

Bei einem Ueberschuss von Bleihyperoxyd entsteht in der Kälte kein jodsaures Blei; beim Kochen jedoch wird das Jod zum Theil oxydirt und es bilden sich beträchtliche Mengen von jodsaurem Blei und zwar verhältnissmässig umsomehr, je mehr Jod vorhanden ist, so dass bei geringen Mengen das Jod sogar vollständig ohne oxydirt zu werden ausgetrieben werden kann. Die Bildung von Jodsäure durch Einwirkung von Bleihyperoxyd und Essigsäure auf Jodkalium wurde schon von Schönbein beobachtet.¹

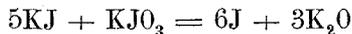
¹ J. f. pr. Ch. 74. 318.

Wie viel Jodsäure sich schon bei gewöhnlichem Druck bilden kann, geht aus folgendem Versuch hervor:

3 Grm. Jodkalium wurden in Wasser gelöst und mit Bleihyperoxyd und Essigsäure gekocht, bis keine Joddämpfe mehr bemerkbar waren; sodann wurde abfiltrirt und der Niederschlag ausgewaschen. Die beträchtliche Bildung der Jodsäure gab sich schon an der helleren, mehr grauen Färbung, welche das Bleihyperoxyd angenommen hatte, zu erkennen, ferner daran, dass die Flüssigkeit beim Kochen stark schäumte und Neigung zum Ueberlaufen zeigte. Das Filtrat gab mit Silbernitrat kaum eine Trübung mehr, ein Beweis, dass sämmtliches Jodkalium zersetzt worden war, was leicht begreiflich ist, da Jodkalium bei Gegenwart von Essigsäure auch durch jodsaures Blei unter Jodausscheidung zersetzt wird, die Gegenwart des Jodates in saurer Flüssigkeit somit die Abwesenheit von unzersetztem Jodkalium bedingt. Das Gemenge von Bleihyperoxyd und Bleijodat wurde mit einer Lösung von Kaliumcarbonat gekocht, die Lösung filtrirt und auf 300 CC. verdünnt; 50 CC. derselben brauchten nach Zusatz von Jodkalium und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure 70 CC. $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$,

300 CC. erfordern somit 420 CC. $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$.

Nach der Gleichung



entsprechen 6×127 Th. Jod einem Mol. = 166·1 Th. Jodkalium, das zu jodsaurem Kali oxydirt worden war,

6000 CC. $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ entsprechen somit 16·61 Grm. KJ
oder 420 CC. $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ „ „ 1·163 „ „

Es waren somit 1·163 Grm. Jodkalium oder 38·8% der angewandten Menge in Jodat übergeführt worden.

Die Oxydation des Jodes gelingt um so leichter, je länger dieses mit dem Bleihyperoxyd in Berührung bleibt und ist eine vollständige, wenn man Jodkalium mit Bleihyperoxyd und Essigsäure im geschlossenen Rohr erhitzt.

5 Grm. Jodkalium wurden mit 20 Grm. Bleihyperoxyd und 20 Grm. 30%iger Essigsäure zwei Stunden lang im geschlossenen Rohr erhitzt; in dem aus dem Luftbade hervorragenden Theil

des Rohrs war etwas Jod sublimirt; nach tüchtigem Umschütteln wurde durch weitere zwei Stunden erhitzt. In der Röhre war nun kein Jod mehr sichtbar und sämmtliches Bleisuperoxyd war in ein gelblichweisses Pulver verwandelt; die über letzterem befindliche Flüssigkeit war kaum gelblich gefärbt; beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung zerlegt. In der Lösung konnte die Jodsäure an ihren gewöhnlichen Reactionen erkannt werden. Jodkalium konnte nicht mehr nachgewiesen werden, es war somit die Gesamtmenge des angewandten Salzes in Jodat umgewandelt worden.

Viel schwächer als Bleihyperoxyd wirkt Manganhyperoxyd auf Jodide ein, indess werden letztere durch dieses schon in neutraler Lösung unter Jodausscheidung theilweise zerlegt. Die Zersetzung geht auch bei Gegenwart von Essigsäure viel langsamer vor sich, namentlich ist keine Bildung von Jodsäure bemerkbar. Letzterer Umstand ist desshalb wichtig, weil dieses Verhalten gestattet, auch grössere Mengen Jodide von Bromiden und Chloriden zu trennen und es obendrein auch eine gleichzeitige Bestimmung des frei gewordenen Jodes gestattet. Erhitzt man Jodkalium mit Manganhyperoxyd und Essigsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 150°C. , so wird es vollständig zersetzt und beinahe sämmtliches Jod scheidet sich in schönen grossen Blättchen in dem ausserhalb des Röhrenofens befindlichen Theil des Rohrs ab; die Bildung von Jodsäure ist auch in diesem Falle nicht zu bemerken.

Gemenge von Jodiden und Bromiden verhalten sich in essigsaurer Lösung zu Manganhyperoxyd wie Jodide allein, d. h. es wird nur Jod ausgeschieden. Bei Anwendung von Bleihyperoxyd findet gleichzeitige Ausscheidung von Brom und Jod statt, welche wieder auf einander unter Bildung von Jodsäure einwirken. Letzteres geschieht schon in der Kälte und es kann sogar nahezu die ganze Menge des Jodes in Jodsäure übergeführt werden, so dass beim Erhitzen fast nur noch Brom entweicht; dieses Verhalten ist bei der Bestimmung von Chloriden neben Bromiden und Jodiden wohl zu beachten, indem die Bildung von Jodsäure möglichst vermieden werden muss. Dies erreicht man am besten dadurch,

dass man das Bleihyperoxyd zur kochenden essigsäuren Lösung nur in kleinen Partien einträgt, um allmählich erst das Jodid und dann das Bromid zu zersetzen. Vollständig verhindern lässt sich jedoch die Bildung von Jodsäure auch hiebei nicht. Ob sich gleichzeitig auch Bromsäure bildet, habe ich nicht bemerken können, doch halte ich es für sehr wahrscheinlich.

Bestimmung des Chlors neben Brom.

Bei geringen Mengen von Brom genügt es, das Gemenge von Chlorid und Bromid mit Bleihyperoxyd und 2—3%iger Essigsäure zwei- bis dreimal auf dem Wasserbade einzudampfen. Bei grösseren Mengen Bromid ist eine vollständige Zersetzung desselben ziemlich schwer zu bewerkstelligen und sollen diese Fälle weiter unten bei der Trennung des Chlors von Brom und Jod besprochen werden.

0.2000 Grm. Chlorkalium wurden mit 0.2 Grm. Bromkalium gemengt und nach Zusatz von Bleihyperoxyd mit ungefähr 50 CC. der verdünnten Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft und letztere Operation mit derselben Menge Essigsäure noch einmal vorgenommen. Der Rückstand wurde in mit Essigsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und mit Silbernitrat gefällt; es wurden erhalten 0.3793 Grm. Chlorsilber und 0.0045 Grm. Silber; diese entsprechen 0.20028 Grm. Chlorkalium, mithin 100.14% der angewandten Menge.

0.6909 Grm. Chlorkalium und 0.30 Grm. Bromkalium wurden mit Bleihyperoxyd und circa 100 CC. obiger verdünnter Essigsäure in einem Kolben so lange gekocht, bis kein Bromgeruch mehr wahrnehmbar war; gleichzeitig wurde ein mässiger Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Die Operation dauerte ungefähr eine halbe Stunde. Sodann wurde filtrirt und im Filtrate das Chlorkalium wie im vorhergehenden Versuch bestimmt. Die Menge des Chlorsilbers betrug 1.3222 Grm., die des Silbers 0.0036 Grm., diese entsprechen 0.68982 Grm. oder 99.84% Chlorkalium.

Bestimmung des Chlors neben Jod.

Diese wird auf dieselbe Weise ausgeführt wie die Bestimmung des Chlors neben Brom; ist die Menge der Jodide gering,

so wendet man Bleihyperoxyd an, bei grösseren Mengen ist Manganhyperoxyd vorzuziehen. Das Eindampfen mit verdünnter Essigsäure muss auch hier mehrmals vorgenommen werden; die Austreibung des Jodes beschleunigt man, indem man die Flüssigkeit anfangs einige Minuten in einem Kölbchen kocht, doch kann dieses nur bei Anwendung von Bleihyperoxyd geschehen, da bei Anwendung von Manganhyperoxyd sehr bald heftiges Stossen eintritt. Im letzteren Fall erhitzt man in einem Becherglas auf dem Wasserbade und leitet einen Luftstrom durch die Flüssigkeit. Die Bestimmungen fallen gut aus, selbst wenn grosse Jodmengen neben wenig Chlor vorhanden sind.

0·2000 Grm. Chlorkalium und 0·20 Grm. Jodkalium wurden mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft und das Eindampfen mit Essigsäure noch zweimal vorgenommen. Sodann wurde im Rückstand das Chlor bestimmt; es wurden erhalten 0·3798 Grm. Chlorsilber und 0·0036 Grm. Silber, daraus berechnen sich 0·19992 Grm. Chlorkalium = 99·96⁰/₀.

0·5460 Grm. Chlorkalium und 0·40 Grm. Jodkalium wurden mit Bleihyperoxyd und Essigsäure in einem Becherglase auf dem Wasserbade erwärmt und gleichzeitig ein schwacher Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Letztere wurde dann eingedampft und im Rückstand das Chlor wie gewöhnlich bestimmt. Das Gewicht des Chlorsilbers betrug 1·0448 Grm., das des Silbers 0·0037 Grm., entsprechend 0·5457 Grm. Chlorkalium oder 99·94⁰/₀.

0·4000 Grm. Chlorkalium und 0·20 Grm. Jodkalium wurden mit Manganhyperoxyd und Essigsäure mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand ergab 0·7597 Grm. Chlorsilber und 0·0057 Grm. Silber, diese entsprechen 0·39886 Grm. Chlorkalium oder 99·71⁰/₀.

0·3518 Grm. Chlorkalium und 0·40 Grm. Jodkalium wurden mit Manganhyperoxyd und Essigsäure in einem Becherglase auf dem Wasserbade erhitzt und gleichzeitig ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet; schliesslich wurde letztere zur Trockne verdampft. Gewicht des Chlorsilbers = 0·6766 Grm. Silber = 0·0009 Grm.; hieraus berechnen sich 0·35235 Grm. Chlorkalium = 100·15⁰/₀.

0·0695 Grm. Chlorkalium mit 1·00 Grm. Jodkalium gemengt wurden mit Manganhyperoxyd und Essigsäure auf dem Wasserbade dreimal eingedampft und im Rückstand das Chlor bestimmt; es wurden erhalten 0·1296 Grm. Chorsilber und 0·0035 Grm. Silber = 0·06978 Grm. Chlorkalium oder 100·4%.

Bei Anwendung von Bleihyperoxyd erhält man, wenn wenig Chlor neben viel Jod zu bestimmen ist, etwas zu hohe Resultate, wie sich aus folgendem Versuch ergibt:

0·0940 Grm. Chlorkalium und 1·6820 Grm. Jodkalium wurden in 100 CC. 2—3%iger Essigsäure gelöst und die Lösung während des Kochens allmählich mit kleinen Portionen Bleihyperoxyd versetzt, bis letzteres in geringem Ueberschuss vorhanden war, sodann wurde, ohne zu filtriren, in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft und das Eindampfen mit Essigsäure noch zweimal wiederholt. Der Rückstand ergab 0·1825 Grm. Chlorsilber und 0·0017 Grm. Silber; hieraus berechnen sich 0·00604 Grm. Chlorkalium oder 102·16%.

In diesem Versuche hatte sich, trotzdem das Bleihyperoxyd nur nach und nach eingetragen worden war, Jodsäure gebildet, deren Gegenwart schon durch den weissen Niederschlag von Bleijodat, das mit dem noch unzersetzten Hyperoxyd gemengt war, sich zu erkennen gab.

Bestimmung von Brom neben Jod.

Diese Bestimmung ist sehr leicht auszuführen; man dampft das Gemenge von Bromid und Jodid mit Manganhyperoxyd und verdünnter Essigsäure mehrmals auf dem Wasserbade ein, und leitet, wenn man die Trennung beschleunigen will, gleichzeitig einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, wie dies bei der Trennung von Chlor und Jod bereits angegeben wurde.

0·5877 Grm. Bromkalium und 0·5 Grm. Jodkalium wurden mit Manganhyperoxyd und Essigsäure dreimal auf dem Wasserbade eingedampft. Im Rückstand wurde das Bromkalium bestimmt; die Fällung mit Silbernitrat ergab 0·9247 Grm. Bromsilber und 0·0019 Grm. Silber, diese entsprechen 0·58790 Grm. Bromkalium oder 100·03%.

0·5998 Grm. Bromkalium mit 1·0 Grm. Jodkalium gemengt und wie im vorhergehenden Versuch behandelt, gaben

0·9376 Grm. Bromsilber und 0·0054 Grm. Silber, entsprechend 0·59993 Grm. Bromkalium oder 100·02% der angewandten Menge.

Bestimmung des Chlors neben Jod und Brom.

Man kann dieselbe auf zweierlei Art bewerkstelligen. Entweder man kocht mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure, wobei Jodide und Bromide gleichzeitig zerlegt werden oder man verjagt erst das Jod durch Eindampfen mit Manganhyperoxyd und Essigsäure und dann das Brom durch Wiederholung derselben Operation nach Zusatz von Bleihyperoxyd.

Behandelt man auf erstere Art, so wird durch die gegenseitige Einwirkung von Jod und Brom Jodsäure gebildet; um deren Entstehung möglichst zu verhüten, ist es gut, das Bleihyperoxyd in kleinen Antheilen in die kochende Lösung einzutragen. Nachdem man ungefähr eine halbe Stunde gekocht und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt hat, fällt man das in Lösung gegangene Blei, ohne vorher abzufiltriren, mit Schwefelwasserstoff heraus, erwärmt nach der Fällung einige Zeit auf dem Wasserbade und filtrirt, nachdem man noch einmal Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet hat, ab. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade ganz eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure übergossen und nach Zusatz von etwas Bleihyperoxyd eingedampft. Das Eindampfen wird auf jeden Fall noch einmal wiederholt. Der Rückstand wird schliesslich in Wasser gelöst und nach dem Filtriren das Chlor mit Silbernitrat ausgefällt.

Verfährt man auf die zweite Art, so dampft man das Gemenge der Halogenverbindungen mit Manganhyperoxyd und Essigsäure mehrmals auf dem Wasserbade ab, verjagt dann das Brom, indem man, ohne zu filtriren, mehrere Mal mit Bleihyperoxyd und Essigsäure eindampft und im Rückstand das Chlor auf gewöhnliche Weise bestimmt. Diese Methode ist insofern besser, als alles Jod und Brom ohne Bildung von Sauerstoffsäuren ausgetrieben wird und sie möglicherweise die gleichzeitige Bestimmung dieser zwei Halogene gestattet; sie gibt ferner, wie aus den Analysen ersichtlich, auch genauere Resul-

tate, doch hat sie den Uebelstand, dass bei der Zerlegung der Jodide durch Manganhyperoxyd Mangan in Lösung geht, welches bei der nachfolgenden Behandlung mit Bleihyperoxyd als Mangandioxyd oder richtiger als ein Mangandioxyd-Bleihyperoxyd von der Formel $\text{MnO}_2 + 4 \text{Pb O}_2$ ausgefällt wird. Dieser Niederschlag lässt sich ziemlich schwer auswaschen, erst nach längerer Behandlung mit kochendem Wasser erhält man Filtrate, die mit Silbernitrat nicht mehr opalisiren, so dass man grosse Flüssigkeitsmengen erhält, was jedenfalls nicht angenehm ist.

0·8000 Grm. Chlorkalium wurden mit 0·08 Grm. Bromkalium und 0·08 Grm. Jodkalium gemengt, in verdünnter ($2\frac{1}{2}\%$ iger) Essigsäure gelöst und nach Zusatz von Bleihyperoxyd längere Zeit gekocht, und die Lösung schliesslich, ohne vorher zu filtriren, auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt; das Filtrat vom Schwefelblei wurde eingedampft und der Rückstand nach Zusatz von Bleihyperoxyd dreimal mit verdünnter Essigsäure eingedampft. Bei der Fällung mit Silbernitrat wurden erhalten 1·5315 Grm. Chlorsilber und 0·0040 Grm. Silber; hieraus berechnen sich 0·79893 Grm. Chlorkalium oder 99·86%.

0·8 Grm. Chlorkalium, 0·08 Grm. Brom-, und 0·08 Grm. Jodkalium wurden mit Manganhyperoxyd und 5%iger Essigsäure zweimal eingedampft, dann Bleihyperoxyd zugesetzt und mit $2\frac{1}{2}\%$ iger Essigsäure dreimal eingedampft. Die Fällung mit Silbernitrat ergab 1·5395 Grm. Chlorsilber und 0·0033 Grm. Silber, diese entsprechen 0·80260 Grm. Chlorkalium gleich 100·32%.

Weniger günstige Resultate erhält man, wenn neben wenig Chlor grössere Mengen von Brom und Jod zugegen sind; in solchen Fällen muss unbedingt zuerst mit Manganhyperoxyd das Jod und dann mit Bleihyperoxyd das Brom ausgetrieben werden. Würde man nur mit Bleihyperoxyd behandeln, so bekäme man viel zu hohe Resultate, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Angewandt			Gefunden: KCl.	
KCl	KBr	KJ	in Grm.	in Percent
0·1863	1·0	1·0	0·19375	104·00
0·3025	0·5	0·5	0·31242	103·27
0·5125	0·5	0·5	0·5279	103·0

Bei aufeinander folgender Behandlung mit beiden Hyperoxyden erhält man selbst bei Gegenwart von viel Bromid und Jodid noch brauchbare Zahlen:

0·5393 Grm. Chlorkalium mit 0·6 Grm. Brom- und 0·6 Grm. Jodkalium wie angegeben erst mit Mangan-, dann mit Bleihyperoxyd behandelt, ergaben 1·0430 Grm. Chlorsilber und 0·0057 Grm. Silber entsprechend 0·54646 Grm. Chlorkalium oder 101·3⁰/₀.

0·5157 Grm. Chlorkalium mit 0·5 Grm. Brom- und 0·5 Grm. Jodkalium ebenso behandelt gaben 0·9874 Grm. Chlorsilber und 0·0040 Grm. Silber, hieraus berechnen sich 0·51614 Grm. Chlorkalium oder 100·08⁰/₀.

Wie aus vorstehenden Analysen ersichtlich ist, eignet sich diese Methode auf alle Fälle für die Trennung des Chlors von Jod und des Broms von Jod. Sie gibt ferner befriedigende Resultate bei der Bestimmung von relativ viel Chlor neben wenig Brom. Bei Gegenwart von viel Brom fallen die Resultate auch bei vorsichtigem Arbeiten um mehrere Percente zu hoch aus.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass es nicht nothwendig ist, das Chlor etwa durch Zerlegung des in der Lösung enthaltenen Bleisalzes mit Kaliumsulfat an Alkali zu binden, da man ja ohnehin stets mit heisser verdünnter Lösung arbeitet und die Löslichkeit des Chlorbleis durch verdünnte Essigsäure und Bleiacetatlösung, wie ich durch Versuche festgestellt habe, sehr bedeutend erhöht wird, so dass eine unvollständige Lösung des Bleisalzes nicht zu befürchten ist. Das überschüssig zugesetzte Manganhyperoxyd, wie auch das Bleihyperoxyd lassen sich sehr leicht auswaschen und geben die Filtrate schon nach kurzer Zeit mit Silbernitrat nicht die geringste Trübung mehr.

Es liegt auf der Hand, dass man bei der Trennung der Chloride von Bromiden und Jodiden auch das entweichende Brom oder Jod auffangen und so in ein und derselben Gewichtsmenge zwei, beziehungsweise alle drei Halogene bestimmen könnte. Was die gleichzeitige Bestimmung von Jod neben Chlor oder neben Brom anbetrifft, so habe ich bereits vollkommen befriedigende Resultate erhalten, nur für das Brom sind die bisher erhaltenen Zahlen noch etwas zu niedrig ausgefallen (96·0 und 97·4⁰/₀); ich hoffe jedoch auch hier bald zum gewünschten Ziele zu gelangen und sollen die erhaltenen Resultate zum Gegenstand einer späteren Mittheilung gemacht werden.
