

bei Gegenwart von Magnesiumchlorid kann es aber als Calciumchlorid in Erscheinung treten.

Die physiologischen und pharmakologischen Wirkungen des Calciumchlorids sind in den letzteren Jahren in medizinischen und naturwissenschaftlichen Zeitschriften verschiedentlich erwähnt worden. Ich erinnere z. B. an die Bekämpfung des Heuschnupfens und an die Wirkung des Calciumchlorids auf die Fruchtbarkeit der Tiere nach den Versuchen von E m m e r i c h und L o e w. In physiologischer Hinsicht könnten die günstigen Eigenschaften des Calciums durch Ionenspaltung besser zur Wirkung kommen, wenn neben Calciumsulfat auch Magnesiumchlorid im Trinkwasser vorhanden ist. Vielleicht wirkt, wie bei der Ernährung der Pflanzen die Anwesenheit verschiedener Salze am besten. Aus diesen Erwägungen erkennt man, daß noch weitgehende Studien erforderlich sind, um den Einfluß des Magnesiumchlorids und der Wechselersetzung mit Calciumsulfat auf die Ernährung der Menschen, Tiere und Pflanzen aufzuklären. Auch die Einwirkung des Magnesiumchlorids auf Calciumcarbonat ist bei den verschiedenartigen Forschungen zu berücksichtigen, um alle hervortretenden Erscheinungen zu ergründen.

Hannover, 15./10. 1915.

[A. 120.]

Bestimmung des Broms und Jods in Gegenwart von Chloriden.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 28./9. 1915.)

Bei dem in dieser Abhandlung zur Beschreibung gelangenden Verfahren der Brombestimmung wurde die bekannte und auch für analytische Zwecke bereits verwertete Eigenschaft des Kaliumpermanganats benutzt, daß es aus einer sauren Lösung der Bromide freies Brom ausscheidet¹⁾. Es wird beidem in dieser Abhandlung beschriebenen Verfahren in stark saurer, kochend heißer Lösung gearbeitet und das Permanganat bei der eigentlichen Bestimmung nur in möglichst geringem Überschuß angewendet; ist neben viel Chlor nur sehr wenig Brom zugegen, so wird durch eine entsprechende Vorbehandlung die Konzentration des Cl' so weit verringert, daß dann durch das Permanganat nur Brom zur Ausscheidung gelangt.

Wird zu einer heißen, mit Schwefelsäure stark angesäuerten reinen Bromidlösung allmählich Permanganatlösung geträufelt, und das ausgeschiedene Brom durch heftiges Kochen verjagt, so läßt sich die Endreaktion mit entsprechender Schärfe beobachten, da die rosenrote Farbe der Flüssigkeit, wenn alles Bromid zerstellt wurde, nur mehr sehr langsam verblaßt. Das Verfahren läßt sich auch in dem Falle zur Brombestimmung verwenden, wenn neben dem Bromid wenig Chlorid (in 100 ccm Lösung bis zu etwa 20 mg Cl') zugegen ist.

Zu den Versuchen wurde eine Kaliumbromidlösung benutzt, die im Kubikzentimeter genau 1 mg Br' enthielt. Auf 100 ccm dieser, mit 25 ccm 50%iger Schwefelsäure angesäuerten Lösung wurde bis zur sich einige Minuten haltenden rosenroten Färbung 25,45 ccm annähernd $\frac{1}{20}$ -n. Permanganatlösung verbraucht; 1 ccm Lösung entspricht also 3,929 mg Br'. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

K Br'-Lösung 1 ccm = 1 mg Br'	Na Cl'-Lösung v. Perm.-Lösung 1 ccm = 1 mg Cl'	Bromidion 1 ccm = 3,929 mg Br'	Bromidion gefunden
99,0 ccm	1,0 ccm	25,15 ccm	98,81 mg
95,0 „	5,0 „	24,26 „	95,32 „
90,0 „	10,0 „	23,04 „	90,53 „

Das anspruchslose Verfahren ist seiner Einfachheit halber besonders dazu geeignet, das für arzneiliche Zwecke bestimmte Bromkalium und Bromnatrum auf seinen Bromidgehalt zu prüfen. Man löst von dem von bei etwa 150° getrockneten Salzen 0,50—0,75 g auf 500 ccm, gibt von dieser Lösung 100 ccm in einen 200 ccm fassenden Kolben, fügt eine kleine Messerspitze grobes Bimssteinpulver

¹⁾ Bezuglich der früheren Arbeiten sei auf Gmelin-Kraut's Handbuch verwiesen; Band I, Abt. 2, S. 256.

hinzu, säuert mit 25 ccm annähernd 50%iger Schwefelsäure (2 Raumteile konz. Schwefelsäure und 3 Raumteile Wasser) an und tröpfelt zu der in kräftigem Kochen gehaltenen Flüssigkeit so viel $\frac{1}{10}$ -n. oder $\frac{1}{20}$ -n. Permanganatlösung, bis sie eine sich einige Minuten haltende rosenrote Färbung angenommen hat. — Die Permanganatlösung stellt man unter gleichen Bedingungen auf scharf getrocknetes reinstes Bromkalium ein.

Mit diesem Verfahren wurde für arzneiliche Zwecke bestimmt, bei 150° getrocknetes Bromkalium zu 99,14%ig, käufliches Bromnatrum zu 99,41%ig gefunden.

Die Versuchsanordnung zeigt Zeichnung 1. Man kann zur Ausführung der Bestimmung auch die weiter unten angegebene Vorrichtung (Fig. 2) benutzen, welche den Vorteil bietet, daß kein Bromdampf entweicht.

Ist neben Brom reichlich Chlor zugegen, so kann folgendes Verfahren zur Anwendung gelangen, welches sich aber nur dann empfiehlt, wenn das Chlor nicht mehr als etwa 25fach überwiegt.

In den langhalsigen, mit angeschmolzenem Kühlrohre versehenen, etwa 150 ccm fassenden Rundkolben (siehe Fig. 2) wird von der zu untersuchenden Lösung 100 ccm gegeben, mit 25 ccm 50%iger Schwefelsäure angesäuert, etwas Bimssteinpulver hinzugefügt, bis zum Kochen erhitzt, dann aus der Meßröhre in kleinen Anteilen $\frac{1}{20}$ -n. Permanganatlösung hinzugeträufelt. Nach jedem Zusatz der Permanganatlösung werden 2—3 ccm abdestilliert und die durch freies Brom verursachte gelbe Farbe des Destillates beobachtet. Ist das gesamte Bromid zerstetzt, so ist das Destillat farblos. Die verbrauchte Permanganatlösung ist das Maß der Brommenge; als letzter zählt jener Anteil der Permanganatlösung, bei welchem das Destillat eben noch gelblich gefärbt war.

Wie die Versuche zeigten, läßt sich auf diese Weise der Bromgehalt der Lösung nur dann bestimmen, wenn die Flüssigkeit in 100 ccm höchstens 100 mg Cl' enthält. Ist Cl' reicher vorhanden, so destilliert gegen das Ende zu kein reines Brom, sondern Chlorbrom über.

Zum Auffangen des Destillates benutzt man ganz kleine, etwa 1 cm weite und 10 cm lange Probierröhren. Natürlich muß man vor jedem neuen Permanganatzusatz so lange destillieren, bis das Destillat farblos geworden ist. Man erhitzt mit ganz kleiner Flamme, damit der Hals des Kolbens als Rückflußküller wirkt, also ein bromreiches Destillat erhalten wird. Das Kühlgefäß verbindet man mit der Wasserleitung; der Zufluß wird so geregelt, daß in die Abflußröhre das Wasser mit Luftblasen gemengt gelangt.

Ist man bezüglich der zu bestimmenden Brommenge ganz im unklaren, so läßt man bei einem Vorversuche die Permanganatlösung in Anteilen von je 1 ccm einfliessen, bei der endgültigen Bestimmung gegen Ende zu aber in Anteilen von je 0,1 ccm. Übrigens läßt sich nach einiger Übung leicht beurteilen, wie weit die Zersetzung des Bromides vorgeschritten ist, da die Permanagnatlösung anfangs sofort, gegen das Ende zu aber nur mehr langsam verblaßt.

Die Permanganatlösung bereitet man, austatt mit reinem Wasser, besser mit starker Glaubersalzlösung (250 g Na₂SO₄ · 10 H₂O in Wasser auf 1000 ccm gelöst), um zu einer spezifisch schweren Flüssigkeit zu gelangen, die sich beim Eintröpfeln mit der Flüssigkeit sofort mengt.

Um die Meßröhre vor Erwärmung zu schützen, bringt man auf dem Kolbenhals eine Scheibe aus Pappe an.

Folgende Versuchsergebnisse (Raummenge der Lösung 100 ccm) wurden mit diesem Verfahren erhalten; die Permanganatlösung wurde auf reines Bromkalium eingestellt.

Br'	Cl'	v. $\frac{1}{20}$ Perm. l.	Br' gefunden
50,0 mg	—	12,50 ccm	50,0 mg
50,0 „	50,0 mg	12,50 „	50,0 „
25,0 „	50,0 „	6,30 „	25,2 „
10,0 „	50,0 „	2,56 „	10,2 „
5,0 „	50,0 „	1,33 „	5,3 „
2,5 „	50,0 „	0,69 „	2,8 „

Wäre also ein Gemisch aus Alkalichlorid und -bromid auf seinen Bromgehalt zu prüfen, so löst man davon etwa 0,5 g auf 500 ccm und benutzt 100 ccm der Lösung zur Bestimmung. Sulfate, Carbonate und Nitrate stören nicht; in Gegenwart von Carbonaten nimmt man etwas mehr Schwefelsäure. Sind reduzierende Stoffe zugegen, so kann das Verfahren ohne entsprechende Vorbereitung nicht verwendet werden. Auch zur Untersuchung von Ammoniumsalzen ist es ungeeignet; diese müßten erst durch Kochen mit Lauge zersetzt werden.

Sind im Salzgemisch auch Jodide zugegen, so läßt sich mit diesem Verfahren einzeln, sowohl die Menge des Jods, als die des Broms bestimmen. Anfänglich geht nämlich Joddampf über, welcher sich in der Kühlöhre zu Krystallflittern verdichtet, und das Destillat ist bräunlich gefärbt, um vorübergehend erst farblos und später beim Überdestillieren des freien Broms gelblich zu werden. Ist man im Zweifel, ob noch Jod oder schon Brom überdestilliert, so schüttelt man das Destillat mit 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff zusammen. In Gegenwart von Jodiden ist aber das Verfahren der geringeren Flüchtigkeit des Jods halber ziemlich langwierig; sollte zuviel Wasser überdestilliert sein, so füllt man in den Kolben heißes Wasser nach.

Sind nur geringe Mengen Brom, neben sehr großen Mengen Chlor zugegen, wie im Meerwasser, oder in Mineralwässern und in den aus diesen gewonnenen Quellsalzen, so muß, bevor die Bestimmung des Broms erfolgen kann, dieses erst angereichert werden, was auch mit Verwendung der Permanganatlösung mittels der beschriebenen Destillervorrichtung erfolgt. Das freie Brom mit sich führende Destillat wird in verd. schweflige Säure geleitet, der Überschuß des Schwefeldioxyds wird durch Kochen entfernt, worauf dann das Brom nach einer der weiter unten angegebenen Verfahren bestimmt werden kann.

Das Anreichern gelangt zweckmäßig in folgender Form zur Ausführung:

Man gibt in den Destillerkolben (Zeichnung 2) 100 ccm Untersuchungswasser, bzw. eine 5—10%ige Lösung des Quellsalzes, färbt die Flüssigkeit mit 2—3 Tropfen Methyloangelösung, tropft dann so viel Salzsäure zu, bis sie sauer geworden, und fügt dann noch 25 ccm 50%ige Schwefelsäure und etwas Bimssteinpulver hinzu. Bei Wässern und Quellsalzlösungen, die an Chloriden arm sind, löst man auch etwa 1 g allerfeinstes Natriumchlorid in der Flüssigkeit. Die mit der Permanganatlösung gefüllte Meßröhre wird nun eingesetzt; zum Dichten des Schliffes benutzt man zur Honigdicke eingekochte Phosphorsäure. Man gibt nun in ein Erlenmeyerkölbchen von 50 ccm etwa 5 ccm dest. Wasser und 1 ccm (20 Tropfen) bei Zimmerwärme an nähernd gesättigte Schwefeldioxydlösung. Beim Unterstellen des Kölbchens achte man, daß das Ende des Kühlrohrs eben den Boden des Kölbchens berühre. Nachdem man das Kühlgefäß mit der Wasserleitung verbunden hat, erhitzt man den Kolben mit kleiner Flamme, wartet, bis die Luft aus der Vorrichtung ausgetrieben ist, und läßt dann erst die Permanganatlösung anfangs rascher, später langsamer eintröpfeln.

Auf 100 ccm Untersuchungswasser genügen für gewöhnlich im ganzen 5 ccm Permanganatlösung; für bromreiche Wässer nimmt man 8—10 ccm. Man destilliert so lange, bis etwa 25 ccm übergegangen sind.

In entsprechenden Fällen werden beim Anreichern 500 ccm Wasser bzw. Salzlösung genommen. Die Einrichtung der zur Verwendung gelangenden größeren Destillervorrichtung

(mit Kolben von etwa 750 ccm) ist dieselbe, wie die der beschriebenen kleineren; auch die Ausführungsform ist dieselbe. Man nimmt auf die 500 ccm Flüssigkeit nach dem Neutralisieren 125 ccm Schwefelsäure, die nötige Menge Permanganatlösung und destilliert etwa 75 ccm über.

Es sei im allgemeinen bemerkt, daß die Permanganatlösung beim Anreichern in georigem Überschusse zur Anwendung gelangt; einerseits muß man auf die reduzierende Wirkung der in der Wasserprobe allenfalls vorhandenen organischen Stoffe (Mineralwässer enthalten oft reichliche Mengen) rechnen, andererseits werden die letzten Spuren Brom aus der Flüssigkeit eben durch das zuletzt zur Entwicklung gelangte Chlorgas ausgetrieben. Hierdurch gelangt natürlich etwas Cl' in das Destillat, was aber durchaus nichts schadet, ja sogar erwünscht ist; die Versuche zeigten nämlich, daß die Ergebnisse dann am genauesten sind, wenn beim zweiten Destillieren (s. w. u.) in der Flüssigkeit neben dem zu bestimmenden Br' 5—10 mg Cl' zugegen sind.

Es ist auch darauf zu achten, daß beim Anreichern die Menge des Cl' in der Flüssigkeit die richtige ist. Ist sehr wenig Cl' zugegen, so wirkt das Permanganat zu träge, ist zu viel Cl' zugegen, so destilliert etwas Salzsäure über. Am besten ist es, wenn die in 100 ccm Flüssigkeit enthaltene Chlormenge zwischen 1 und 5 g liegt.

Ist neben dem Br', wie dies bei Mineralwässern und Quellsalzlösungen für gewöhnlich der Fall ist, auch J' in geringer Menge zugegen (das Meerwasser enthält nur Spuren von J'), so wird beim Anreichern von den ersten Tropfen Permanganatlösung Jod frei, welches aber dann vom zur Ausscheidung gelangenden Brom zu Jodsäure oxydiert wird. Eben deshalb läßt man von der Permanganatlösung anfänglich 2—3 ccm rasch zufließen, damit möglichst kein Jod überdestilliere. Zu rasch darf man aber die Permanganatlösung nicht hinzufügen, da sonst durch Abkühlen die Flüssigkeit in den Kolben gesaugt wird. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel kann es doch vorkommen, daß Jodspuren in die Vorlage gelangen, welche dann beim zweiten Destillieren zu Jodsäure oxydiert zurückbleiben.

Nur bei verhältnismäßig jodreichen Mineralwässern ist man genötigt, die Hauptmenge des Jods durch Destillieren mit Ferrichloridlösung zuvor zu entfernen. Man säuert die neutralisierte Wasserprobe von 100 ccm mit 5 ccm Schwefelsäure an, fügt 5 ccm Ferrichloridlösung ($5\text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ zu 100 ccm gelöst) hinzu und destilliert 5 ccm über. Die noch zurückgebliebenen Jodspuren stören durchaus nicht, so daß nach dem Hinzufügen von 20 ccm Schwefelsäure das Bromreichern in beschriebener Weise ausgeführt werden kann.

Das Bromwasserstoffsäure und überschüssige schweflige Säure enthaltende Destillat wird wieder in die Destillervorrichtung (mit Kolben von 150 ccm) gegeben und mit so viel dest. Wasser verdünnt, daß die Raummenge nach Augenmaß 120 ccm beträgt. Es werden nun 5 ccm Schwefelsäure (50%) und Bimssteinpulver hinzugefügt und, nachdem der Kolbenmund mit einem Korkstopfen verschlossen wurde, 20 ccm überdestilliert, wodurch die im Kolben befindliche Flüssigkeit schwefligsäurefrei wird. Um sich zu überzeugen, daß wirklich keine schweflige Säure mehr überdestilliert, fängt man einige Kubikzentimeter des Destillates in einer Probierröhre auf und fügt einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu; in Abwesenheit von schwefriger Säure bleibt die Flüssigkeit völlig klar.

Nachdem die Flüssigkeit schwefligsäurefrei geworden ist, gibt man die noch nötige 50%ige Schwefelsäure (20 ccm) hinzu und setzt wieder mit Verwendung von Phosphorsäure als Dichtungsmittel, die mit Permanganatlösung beschickte Meßröhre ein. Nun kann die eigentliche Brombestimmung vorgenommen werden, welche nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erfolgt.

1. Das bromhaltige Destillat wird in Wasserstoffperoxydlösung geleitet. Man gibt in ein recht schlankes Fläschchen von etwa 50 ccm Inhalt 5 ccm kohlensäurefreies dest. Wasser und 2—3 ccm reinstes 30%ige Wasserstoffsuperoxydlösung (Perhydrol), setzt das Fläschchen in angegebener Weise unter und beginnt mit dem Eintröpfeln der Permanganatlösung.

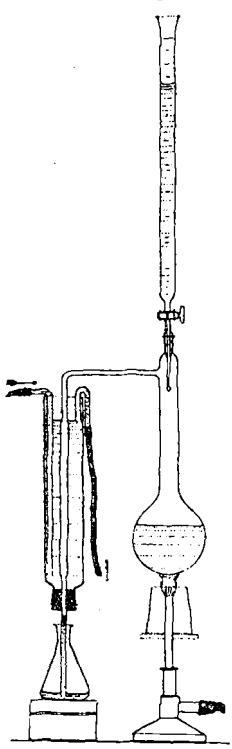


Fig. 2.

nat lösung auch jetzt erst dann, nach dem durch Kochen die Luft aus der Vorrichtung entfernt wurde. Man tropft aus der Meßröhre so lange Permanganatlösung ein, bis die anfänglich gelbliche durch Kochen wieder entfärbte Flüssigkeit eben gut sichtbar rosenrot geworden ist, und diese Färbung sich 2—3 Minuten lang unverändert hält. Es darf dann keine Permanganatlösung mehr hinzugefügt werden, auch dann nicht, wenn die Flüssigkeit gegen Ende des Destillierens zu sich entfärbten sollte. Dieses Verfahren ist mit Sorgfalt auszuführen, da die Richtigkeit des Ergebnisses wesentlich davon abhängt; aus dem Permanganatverbrauch läßt sich schon beurteilen, ob geringere oder bedeutendere Mengen Brom zugegen sind. Man destilliert mit ganz kleiner Flamme, bis 10—15 ccm überdestilliert sind. Das farblose Destillat enthält alles Brom, als Bromwasserstoffsäure; freies Brom und Wasserstoffsuperoxyd wirken bekanntlich so aufeinander, daß unter Sauerstoffentwicklung Bromwasserstoffsäure entsteht (Schönbein). Die Bestimmung kann nun entweder auf acidimetrischem Wege oder durch Titrieren mit Silbernitratlösung oder auch auf gewichtsanalytischem Wege erfolgen.

a) Acidimetrische Bestimmung. Die Menge der Bromwasserstoffsäure wird im völlig kalten Destillat mit titrierten Kalkwasser gemessen. Als Anzeiger benutzte man Methylorange- und Methylrotlösung. Man gibt in die Flüssigkeit 1 Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) und fügt bis zur Orangefärbung vom Kalkwasser hinzu; dann gibt man zur Flüssigkeit 1—2 Tropfen Methylrotlösung (1 : 10 000) und tropft zur wieder rot gewordenen Flüssigkeit so viel vom Kalkwasser, bis sie eben rein gelb geworden ist. Bei einiger Aufmerksamkeit läßt sich das Ende auf 1 Tropfen Meßflüssigkeit treffen²⁾.

b) Bestimmung mit Silbernitratlösung. Man fügt zur mit Kalkwasser austitrierten Flüssigkeit einige Tropfen überschüssiges Kalkwasser, verdünnt im Becherglas auf annähernd 100 ccm und bestimmt dann das Br' nach der Methode von Mohr mit $\frac{1}{20}$ -n. Silbernitratlösung³⁾. Als Anzeiger nehme man 1 ccm (nicht weniger) 10%ige Kaliumchromatlösung. Das Titrieren wird bei künstlichem Lichte, am besten mit Verwendung einer Vergleichslösung (vgl. Z. anal. Chem. 53, 359 [1914]) ausgeführt.

c) Gewichtsanalytische Bestimmung. Hat man das Messen mit der Silbernitratlösung beendet, so säuert man die Flüssigkeit mit Salpetersäure an, wodurch sie sich vorübergehend dunkelblau (Cr_2O_7) färbt. Man gibt noch einige Tropfen Silbernitratlösung zur Flüssigkeit und erwärmt auf dem Dampfbade unter Ausschaltung des Tageslichtes, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört, und das Silberbromid sich zusammengebaut hat. Nach einigen Stunden Stichen im Dunkeln wird der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, endlich gewogen.

Das Wägen der für gewöhnlich sehr kleinen Silberbromidmenge erfolgt besser nicht auf übliche Weise (Erhitzen im Tiegel), sondern man trocknet es bei 150°. Die Gewichtsanalyse in dieser Ausführungsform gestaltet sich wie folgt:

Man benötigt einen ganz kleinen Trichter (Durchmesser 2,5—3,0 cm), der in ein leichtes Wägegläschen paßt. Das Filter wird aus einer Papierscheibe von 3—4 cm Durchmesser gefaltet, benetzt und im Luftbade durch 2 Stunden bei 150° getrocknet. Der Trichter mit Filter wird dann noch heiß in das Wägegläschen gegeben. Das sofort verschlossene Wägegläschen wird nach 5 Minuten auf die Wagschale gestellt, wo es noch 10 Minuten verbleibt, bis man die Ge-

²⁾ Ich möchte empfehlen, bei Säuremessungen, wo sich Methylrot anwenden läßt, diesen Anzeiger immer mit Methylorange vereint zu benutzen, da bei alleiniger Anwendung von Methylrot das Ende fast ohne Vorzeichen eintritt, man also das Titrieren leicht überstürzt.

³⁾ Zur Darstellung der Meßflüssigkeit werden vom reinen krystallisierten zu feinem Pulver verriebenen und bei 100° getrockneten (nicht geschmolzenen) Silbernitrat 8,495 g auf 1000 ccm genommen. Die mit geschmolzenem Silbernitrat bereitete Lösung ist für gewöhnlich etwas zu stark, da auch bei der größten Vorsicht beim Schmelzen leicht etwas Silbernitrit gebildet wird. Sollte das Silbernitrat fremde Salze enthalten, so hilft das Schmelzen nicht, die Feuchtigkeit bzw. freie Salpetersäure wird dagegen auch beim Trocknen bei 100° verjagt.

wichtsbestimmung eben beendet hat. Da der Glasstopfen des Wägegläschen nicht ganz luftdicht schließt, kann sich der Druck im Gläschen mit dem äußeren Luftdruck ausgleichen; in angegebener Zeit gelangt ferner die Außenwand des Gläschen mit der Luftfeuchtigkeit ins Gleichgewicht. Der Niederschlag wird in üblicher Weise auf das Filter gesammelt, gewaschen, dann wieder 2 Stunden lang bei 150° getrocknet, und auch im übrigen genau so verfahren, wie bei dem ersten Wägen.

Die Gewichtsanalyse in dieser Form ist der üblichen bei weitem vorzuziehen, da sie zu unvergleichlich genaueren Werten führt; mit einer empfindlichen Wage läßt sich bei sorgfältigem Arbeiten (die vorgeschriebenen 5 und 10 Minuten sind genau einzuhalten) das Gewicht des Silberbromids sicher auf 0,1—0,2 mg bestimmen. Einen Exsiccator verwendet man nicht⁴⁾.

Weiter unten sollen nun einige Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, die mit dem unter 1. a), b) und c) beschriebenen Verfahren erhalten wurden. Die Menge der Ausgangslösung betrug immer 100 ccm und enthielt 5 g Natriumchlorid, ferner die in der Tabelle angegebene Menge Br'; die verbrauchte Menge Kalkwasser ist der Übersichtlichkeit halber auf $\frac{1}{20}$ -n. Lauge umgerechnet.

Br' angew.	verb. $\frac{1}{20}$ -n. Lauge	verb. $\frac{1}{20}$ -n. AgNO ₃	AgBr gew.
[5 g NaCl]	a	b	c
50,0 mg	12,60 ccm	12,55 ccm	0,1156 g
25,0 ..	6,30 ..	6,40 ..	0,0568 ..
10,0 ..	2,58 ..	2,61 ..	0,0224 ..
5,0 ..	1,28 ..	1,34 ..	0,0100 ..
2,5 ..	0,64 ..	0,70 ..	0,0055 ..
1,0 ..	0,26 ..	0,33 ..	0,0024 ..
Bromid-Ion gefunden			
	a	b	c
50,36 mg	50,15 mg	49,20 mg	49,90 mg
25,18 ..	25,58 ..	24,17 ..	24,98 ..
10,31 ..	10,43 ..	9,53 ..	10,09 ..
5,11 ..	5,36 ..	4,26 ..	4,91 ..
2,57 ..	2,80 ..	2,34 ..	2,57 ..
1,04 ..	1,32 ..	1,02 ..	1,13 ..
im Mittel			

Wurde gar kein Br' angewendet, so war der Verbrauch an Lauge 0,03 ccm, an Silbernitratlösung 0,12 ccm.

Die beschriebenen Verfahren führen also zu guten Ergebnissen. Die durch Titrieren mit Silbernitratlösung erhaltenen Werte sind etwas größer, die durch Gewichtsanalyse bestimmten etwas kleiner als die berechneten; am richtigen ist der Mittelwert so, daß man tunlichst immer alle drei miteinander ohnehin verbundenen Bestimmungsarten in Anwendung bringt. Wünscht man nur ein Verfahren zu benutzen, so wählt man das Messen mit Silbernitratlösung und verkleinert die verbrauchte $\frac{1}{20}$ -n. Lösung um 0,10 ccm.

Die unter 1. a), b) und c) beschriebenen Verfahren eignen sich u. a. gut zur Brombestimmung im Meerwasser, von welchem zur Untersuchung 500 ccm zu nehmen sind; von der Permanganatlösung nimmt man beim Anreichern 15—20 ccm. Sie empfehlen sich auch zur Bestimmung des Bromgehaltes der Kalienlauge. Man verdünnt 10 ccm Endlauge auf 100 ccm, um dann das Anreichern in beschriebener Weise vorzunehmen; in der Regel dürfen dabei 15—20 ccm Permanganatlösung (Bromgehalt der Lauge 3—4 g im Liter) genügen.

Für Mineralwässer und Quellsalze sind diese Verfahren incistens nicht genau genug; geeignet dagegen sind die nun zur Beschreibung gelangenden Verfahren.

2. Das bromhaltige Destillat wird in Lauge geleitet. Man verfährt ganz so wie bei 1., nur daß man ein Glasstopfelflächchen, für gewöhnlich von 50—100 ccm Inhalt, verwendet, in das man 5—10 ccm n. Natronlauge gibt.

a) Jodométrische Bestimmung. Man löst in der 20—30 ccm betragenden alkalischen Flüssigkeit 0,2 g reinstes Jodkalium (zur Analyse), säuert mit 10 (20) ccm n. Salzsäure an und stellt das verschlossene Fläschchen auf

⁴⁾ Diese Ausführungsform der Gewichtsanalyse kann in allen Fällen angewendet werden, in denen der Niederschlag nach dem Trocknen bei einem zwischen 100 und 150° liegenden Wärmegrad von genau bestimmter Zusammensetzung ist.

eine Viertelstunde ins Dunkle; das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlösung (Anzeiger Stärkelösung) gemessen.

b) Bromometrische Bestimmung. Man gibt in das Fläschchen, welches die alkalische Lösung enthält, einige Kubikzentimeter reinen Tetrachlorkohlenstoff⁵⁾, säuert mit 2—3 ccm rauchender Salzsäure an, verschließt das Fläschchen sofort und schüttelt kräftig zusammen. Man läßt etwa eine Viertelstunde stehen und trüpfelt dann unter öfterem Umschütteln so viel $\frac{1}{100}$ -n. Arsentrioxydlösung⁶⁾ in das Fläschchen, bis der Tetrachlorkohlenstoff eben farblos geworden ist. Sehr genau läßt sich das Ende treffen, wenn man vorerst nur so weit titriert, bis der Tetrachlorkohlenstoff blaßgelb geworden ist, dann 2—3 Tropfen gesättigte wässrige (nicht mit Kaliumjodid bereitete) Jodlösung zusetzt und das Hinzufügen der Arsentrioxydlösung tropfenweise fortsetzt. Man wird beobachten können, daß die braunlichgelbe Farbe des Tetrachlorkohlenstoffs bis zu farblos abnimmt; nach dem Zufügen des nächsten Tropfens Arsentrioxydlösung färbt sich dann der Tetrachlorkohlenstoff eben bemerkbar rosenrot, womit die Bestimmung beendet ist. Beim Hinzufügen weiterer Mengen Arsentrioxydlösung, verblaßt allmählich auch die rosenrote Farbe.

Am genauesten läßt sich die Bestimmung sehr geringer Mengen Brom in einem etwa 30 ccm fassenden viereckigen Parfümfläschchen mit plattgeschliffenen Seiten ausführen. Man gibt in das Fläschchen 2—3 ccm Lauge und destilliert mit kleiner Flamme so viel Flüssigkeit über, bis das Fläschchen halb voll ist, fügt dann 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff und etwa 2 ccm rauchende Salzsäure hinzu; in Gegenwart von 0,2 mg Brom ist nach dem Zusammenschütteln der Tetrachlorkohlenstoff bereits eben bemerkbar braunlichgelb gefärbt. Das Titrieren wird in angegebener Weise (Anzeiger 2—3 Tropfen wässrige Jodlösung) ausgeführt. Beim Beobachten der Farben hält man das Fläschchen vor eine Milchglasplatte⁷⁾.

Es sollen nun einige Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, die mit dem Verfahren 2. a) und b) erhalten wurden. Die Menge der Ausgangsflüssigkeit und die Menge des Chlornatriums war dieselbe wie bei den Versuchen 1. a), b) und c).

Versuche mit dem Verfahren 2. a).

Br' angew.	Verbr. $\frac{1}{100}$ Thios. l.	Br' gefunden
50,0 mg	62,69 ccm	50,11 mg
25,0 "	30,85 "	24,66 "
10,0 "	12,40 "	9,91 "
5,0 "	6,21 "	4,97 "
2,5 "	3,10 "	2,48 "
1,0 "	1,45 "	1,16 "

⁵⁾ Um käuflichen gewöhnlichen Tetrachlorkohlenstoff zu reinigen, schüttelt man davon einen Liter mit 20 ccm starkem Bromwasser zusammen und läßt einen Tag am Licht stehen. Dann wird etwa 1 g gelöstes Jodkalium hinzugefügt und unter Umschütteln so viel Natriumthiosulfatlösung hinzugefüllt, bis der Tetrachlorkohlenstoff farblos geworden ist. Man trennt den Tetrachlorkohlenstoff von der wässrigen Flüssigkeit im Scheidestrichter und läßt ihn einige Stunden mit getrocknetem Glaubersalz stehen. Zuletzt wird destilliert; der erste trübe und unangenehm riechende Anteil des Destillates wird verworfen.

⁶⁾ Man löst 0,4948 g reinstes getrocknetes Arsentrioxyd unter gelindem Erwärmen in etwa 10 ccm n. Natronlauge, spült die Lösung in den Literrkolben, verdünnt, bis der Kolben halb voll ist, fügt 5 ccm 50%ige Schwefelsäure hinzu und ergänzt auf 1000 ccm. Die so dargestellte sauer Arsentrioxydlösung verändert sich beim Stehen nicht.

⁷⁾ Im Fläschchen sind also drei Phasen zugegen: zwei flüssige und eine gasförmige. Wäre z. B. die Menge des Tetrachlorkohlenstoffs 5 ccm, die der wässrigen Flüssigkeit 10 ccm und der Luftraum auch 10 ccm, so löst sich vom freien Brom etwa $\frac{9}{10}$ in dem Tetrachlorkohlenstoff, $\frac{1}{10}$ bleibt in der wässrigen Flüssigkeit, und $\frac{1}{200}$ ist in dem Gasraum zugegen, unter der Annahme, daß der Teilungskoeffizient zwischen Tetrachlorkohlenstoff und wässriger Flüssigkeit 20 : 1, und der Absorptionskoeffizient des Bromdampfes für die wässrige Flüssigkeit 20 beträgt. Man erleidet also beim Titrieren keinen messbaren Bromverlust, auch dann nicht, wenn in weniger günstigen Fällen 1% des Broms sich im Gasraum befinden sollte, da beim Entrüpfeln der Arsentrioxydlösung nur ein Teil der bromhaltigen Luft verdrängt wird, und die Arsentrioxydlösung schon beim Einfüllen die Hauptmenge des im Gasraume befindlichen Bromdampfes bindet.

Versuche mit dem Verfahren 2. b).

Br' angew.	Verbr. $\frac{1}{100}$ As ₂ O ₃ l.	Br' gefunden
10,0 mg	12,48 ccm	9,98 mg
5,0 "	6,46 "	5,16 "
2,5 "	3,22 "	2,57 "
1,0 "	1,34 "	1,07 "
0,5 "	0,63 "	0,50 "
0,2 "	0,24 "	0,19 "
0,1 "	0,15 "	0,12 "
0,0 "	0,03 "	0,02 "

Unter allen bisher beschriebenen Verfahren ist das genaueste und daher zur Bestimmung kleiner Mengen Brom das geeignete, das Verfahren 2. b). Dieses Verfahren hat den besonderen Vorteil, daß man das zu bestimmende Brom auch wirklich sieht, also dessen Menge schon vor dem Titrieren schätzungsweise kennt. Von bromreichen Mineralwässern (einige Zentigramm Br' im Liter) und vom Meerwasser genügen 100 ccm zur Untersuchung reichlich, von geringen Mengen Br' (einige Milligramm im Liter) enthaltenden Mineralwässern nimmt man 500 ccm; sind nur Bromspuren zugegen, so werden einige Liter Wasser auf 500 ccm eingeengt. Sollte durch das Eindampfen die Menge der Chloride in der Flüssigkeit zu groß geworden sein, so kommt ein zweimaliges Anreichern zur Anwendung, da beim ersten Anreichern zuviel Salzsäure in das Destillat gelangt. Man wird also die beim ersten Anreichern erhaltene Flüssigkeit in die kleinere Vorrichtung geben, und nachdem man durch Kochen den Überschuß des Schwefeldioxydes vertrieben hat, die Lösung mit Permanganat behandeln, und das Destillat wieder in schweflige Säure leiten. Im übrigen verfährt man dann wie angegeben. — Von Quellsalzen nimmt man 5 bis 10 g.

Es möge bemerkt werden, daß beim letzten Versuche (s. w. o.), bei dem absichtlich kein Bromid genommen wurde, die Jodlösung den Tetrachlorkohlenstoff nicht färbte; es war vielmehr das Hinzufügen eines kleinen Tropfens (0,03 ccm) Arsentrioxydlösung nötig, damit der Tetrachlorkohlenstoff sich rosenrot färbte. Es zeigt sich also, daß das benutzte „reine“ Chlornatrium eben Spuren von Brom enthält. Werden nämlich versuchsweise zu 10 ccm dest. Wasser 1 ccm rauchende Salzsäure, 2—3 Tropfen wässrige Jodlösung und 1 Tropfen Chlorwasser hinzugefügt, so ist nach dem Durchschütteln der Tetrachlorkohlenstoff farblos, da ja das Chlor das Jod zu Jodsäure oxydiert. Es färbt sich aber der Tetrachlorkohlenstoff auch dann nicht rosenfarbig, wenn man zur Flüssigkeit tropfenweise Arsentrioxydlösung hinzufügt, d. h. die Jodsäure wird unter diesen Umständen durch das Arsentrioxyd nicht reduziert. Führt man dann den Versuch nochmals aus, nimmt aber statt des Chlorwassers einen Tropfen Bromwasser, so erscheint beim allmählichen Hinzuträufeln der Arsentrioxydlösung beim Durchschütteln die rosenrote Färbung, indem die Bromwasserstoffsaure mit der Jodsäure unter Ausscheidung von Jod und Brom reagiert, und das freie Brom durch das Arsentrioxyd gebunden wird. Es ist also durch den Versuch erwiesen, daß das verwendete Chlornatrium Bromspuren enthält. Um nun die Menge des im Salze enthaltenen Broms zu bestimmen, wurden davon 100 g in 500 ccm Wasser gelöst, und dann das Anreichern zweimal ausgeführt (s. w. o.). Bei der Bestimmung (nach 2. b) war der Tetrachlorkohlenstoff deutlich braunlichgelb gefärbt; der Verbrauch an $\frac{1}{100}$ -n. Arsentrioxydlösung war 0,43 ccm; das Chlornatrium (zur Analyse) enthält also in 100 g 0,344 mg Brom. Streng genommen, sollten daher alle mitgeteilten Versuchsergebnisse, bei welchen überall vom Chlornatrium 5 g verwendet wurden, also die im Salze enthaltene Brommenge mit bestimmt werden, um 0,02 mg verkleinert werden.

Mit dem Verfahren 2. b) wurde unter anderem der Bromgehalt des Karlsbader pulverförmigen Sprudelsalzes bestimmt:

Salz gew.	Verbr. $\frac{1}{100}$ As ₂ O ₃ l.	Brom in 100 g
10,231 g	3,46 ccm	27,06 mg
10,582 "	3,60 "	27,22 "
10,018 "	3,39 "	27,06 "

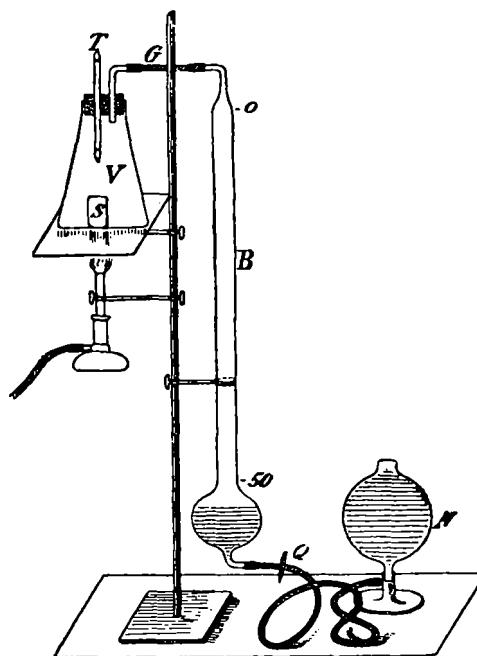
In 100 g Sprudelsalz wurden also im Mittel 27,11 mg Brom gefunden.
(Schluß folgt.)

(Mg) gebunden ist und so bei der Elementaranalyse vollständig in dem Kaliapparat mit gewogen wird, oder ob und inwieweit das nicht der Fall ist beim Vorhandensein von kohlensauren Alkalien. Um dieses festzustellen, wurde die Asche von je 2,5 g der Proben 2, 3 und 5 noch im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom erhitzt und in gleicher Weise auf Kohlensäure untersucht. Es wurden erhalten aus der Asche auf 5 g Kohle bezogen

	CO ₂ b. o°	entsprechend % C
Probe Nr. 2	2,60 ccm	0,028
" " 3	1,83 "	0,020
" " 5	0,54 "	0,006

Es ist dies somit gegen die Kohlensäure aus diesen Kohlen direkt (39,82, 27,80 und 16,80 ccm) sehr gering, und die Resultate werden hier nur um 0,028 bis 0,006% C dadurch niedriger, daß die CO₂, welche bei der Elementaranalyse in der Asche bleibt, als C mit subtrahiert wird; von der Bestimmung der Alkalien gebundenen CO₂, welche in der im Rohre ausgeglühten Asche zurückbleibt, kann man somit bei Stein Kohle absehen.

Für die bei der Verbrennung eintretende Veränderung der Asche durch den S- und N-Gehalt der Kohle ist nicht so leicht auch eine zutreffende Korrektur einzusetzen. Soweit der Schwefel nicht in flüchtiger Form ausgetrieben wird, oder als schwefelsaures Salz vorhanden ist, entweicht für die gebildete Schwefelsäure CO₂, so daß das Gewicht praktisch gleich bleibt (480 : 44CO₂). Dies gilt auch von der aus dem Schwefelkies entstehenden SO₃, während das gebildete Fe₂O₃ gegen das Fe₂ die Asche etwas verringert und den O entsprechend erhöht; da aber nur ein Achtel hiervon auf den disponiblen H entfällt, so kann der Einfluß des S vernachlässigt werden, ebenso der des N, da es sich hiermit ähnlich verhält. Aber ohne Zweifel wird die Korrektur für die CO₂ nicht selten zu einer genaueren Elementaranalyse oder Heizwertbestimmung führen.



Die Bestimmung der CO₂ führe ich bei diesen Substanzen in der abgebildeten Vorrichtung aus, wobei auf möglichste Einfachheit und rasche Ausführung Rücksicht genommen ist. Indessen lassen die Resultate für diesen Zweck nichts zu wünschen übrig. Wer es vorzieht, kann ja auch die CO₂ nach anderen Methoden bestimmen.

Der rechtwinklige Ansatz an der Bürette B ist durch ein Stück Schlauch G (ca. 10 cm) mit dem oben weiten Gefäß V verbunden, damit man dieses leicht bewegen kann. Man gibt 5 g fein zerriebene Kohle und 5 ccm Wasser in V und bringt dann das bis etwa zur Hälfte mit 5 ccm Salzsäure angefüllte Gläschen S (gleiche Teile konz. HCl und Wasser) mit einer Pinzette auf den Boden von V. Man stellt das Wasser in B auf an nähernd 0 ein, setzt den mit einem Thermometer T versehenen

Gummistopfen in V ein, wartet kurze Zeit, bis die Temperatur konstant geworden ist, und gleicht dann mit der Niveauflasche den Druck aus. Nachdem der Stand in der Bürette und die Temperatur notiert ist, neigt man V, so daß die Säure durch Umkippen von S entleert wird, und erwärmt V nach und nach zum Kochen bei dauernd geöffnetem Quetschhahn Q, indem man N mit dem Sinken des Wassers in B nach und nach niedriger stellt. Man erhitzt nicht zu rasch und kochte nicht zu lebhaft, damit das Kohlenpulver nicht zu hoch steigt, und der Wasserdampf vor Austritt aus V kondensiert wird; durch Umschwenken von V kann man die Kohle von der Wandung abspülen. Die Bürette ist von 0 bis 50 ccm eingeteilt, unten aber mit einer Kugel von 100 bis 150 ccm Fassungsraum versehen, weil durch die hohe Temperatur und den Wasserdampf in V das Gasvolumen auch bei wenig CO₂ zunächst recht groß wird.

Nachdem etwas abgekühlt ist, stellt man V in kaltes Wasser, indem man N bei geöffnetem Quetschhahn nach und nach hebt; sobald die Anfangstemperatur wieder genau erreicht ist, liest man den Stand der Bürette ab. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die Versuche an einem vor Temperaturwechsel geschützten Orte auszuführen sind; nach der nötigen Kühlung von V ist dann auch in B die Anfangstemperatur wieder eingetreten. Kleine Temperaturdifferenzen sind hier nicht von Bedeutung, da 1 ccm nur 0,0107% C entspricht, ein Wasseranteil um B ist daher nicht nötig; Barometerstand und Tension können hier unberücksichtigt bleiben.

So ergaben z. B. 5 g der Probe Nr. 2

$$\begin{array}{lcl} \text{Stand der Bürette nach auf-} & & \\ \text{gesetztem Stopfen} & = 1,80 \text{ ccm bei } 16^\circ \\ \text{nach dem Versuch und Ab-} & & \\ \text{kühlen auf } 16^\circ & = 44,10 \text{ ccm} \\ & & \hline \\ & & = 42,30 \text{ ccm CO}_2 \text{ bei } 16^\circ \end{array}$$

entsprechend = 39,82 ccm CO₂ bei 0° × 0,0107 = 0,43% C.

Sollte bei dem Versuche mehr CO₂ als bis zur Marke 50 ccm erhalten werden, so ist derselbe mit weniger Substanz zu wiederholen.

Bei Kohle Nr. 1 wurden

$$\begin{array}{lcl} \text{aus } 2,5 \text{ g erhalten} & = 49,5 \text{ ccm bei } 16^\circ \\ \text{entsprechend aus } 5 \text{ g} & \\ \text{erhalten} & = 99,0 \text{ ccm bei } 16^\circ \\ & = 93,2 \text{ ccm bei } 0^\circ \times 0,0107 = 1,00\% \text{ C.} \end{array}$$

Man könnte auch eine Bürette von 100 ccm wählen, die Vorrichtung ist dann aber bei längerer Bürette nicht so handlich, und bei weiterer Bürette ist das Resultat weniger genau.

Es kommt vor, aber sehr selten, daß die entwickelte CO₂ eine geringe Menge Schwefelwasserstoff enthält. Bei dem großen Luftüberschuß ist nach Beendigung des Versuches nur noch ein Teil davon vorhanden. Es lohnt sich somit nicht, den Apparat für die Trennung der beiden Gase viel komplizierter zu gestalten. [A. 121.]

Bestimmung des Broms und Jods in Gegenwart von Chloriden.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Schluß von S. 480.)

Bezüglich der Jodbestimmung sollen hier folgende Angaben Platz finden.

1. Am einfachsten läßt sich in einem löslichen Jodid die Menge des Jods bestimmen, wenn man zur angesäuerten Lösung etwas Nitritlösung hinzufügt, dann für das Unschädlichmachen des überschüssigen Nitrits mit Verwendung von Harnstoff sorgt, endlich das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise mißt.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich wie folgt: Man gibt in eine Glasstopfelflasche von etwa 150 ccm Inhalt 50 ccm von der Jodidlösung, fügt 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff hinzu, säuert die Flüssigkeit mit 0,5 ccm (10 Tropfen) 10%iger Salzsäure an und träufelt zuletzt 2 Tropfen Natriumnitritlösung (1%) in die Flasche. Man läßt nun unter öfterem Durchschütteln eine halbe Stunde stehen, streut dann in die Flasche 1 g reinsten Harnstoff, schüttelt wieder

ofters und bestimmt nach einer Stunde das freie Jod mit Thiosulfatlösung, indem man bis zum Farbloswerden des Tetrachlorkohlenstoffes titriert.

Das Verfahren ist genau. Bei den folgenden Versuchen war in 50 ccm Lösung außer der in der Tabelle angegebenen Jodmenge gleichzeitig 0,1 g Bromkalium und 1 g Chlornatrium enthalten.

J' angew.	verb. $\frac{1}{100}$ -n. Thios. l.	J' gef.
1,00 mg	0,80 ccm	1,02 mg
1,00 "	0,77 "	0,98 "
1,00 "	0,77 "	0,98 "
2,50 "	1,96 "	2,49 "
2,50 "	1,92 "	2,44 "
2,50 "	1,94 "	2,46 "
5,00 "	3,95 "	5,01 "
5,00 "	3,93 "	4,99 "
5,00 "	3,95 "	5,01 "
10,00 "	7,86 "	9,98 "
10,00 "	7,89 "	10,01 "
10,00 "	7,88 "	10,00 "
25,00 "	19,73 "	25,04 "
25,00 "	19,74 "	25,05 "
25,00 "	19,71 "	25,02 "
50,00 "	39,33 "	49,92 "
50,00 "	39,35 "	49,94 "
50,00 "	39,52 "	50,16 "

Man erhält richtige Werte, wenn in 1000 ccm Lösung 20—1000 mg J', aber nicht mehr als 25 g Cl' und 1 höchstens 1,5 g Br' enthalten sind.

Ist in der Lösung neben Cl' nur J', aber kein Br', oder Br' nur in sehr geringer Menge zugegen, so läßt sich die Bestimmung in viel kürzerer Zeit ausführen, indem man zum Ansäubern mehr Säure nimmt. Je größer nämlich die Konzentration des H' in der Lösung ist, um so schneller gelangt die Gesamtmenge des Jods zur Ausscheidung, und um so schneller wird auch durch den Harnstoff die überschüssige salpetrige Säure zerstört. Die Ausführung ist die folgende:

Man arbeitet, wie oben beschrieben (50 ccm Lösung, 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff), löst jedoch gleich von Anfang an 1 g Harnstoff in der Flüssigkeit und säuert mit fünf Kubikzentimeter 10%iger Salzsäure an; von der Nitritlösung werden fünf Tropfen genommen. Nach einer Viertelstunde kann titriert werden.

Die Menge des J' und Cl' kann dieselbe sein, wie bei der ersten Ausführungsform, von Br' darf aber in 1000 ccm Lösung höchstens 0,1 g zugegen sein. Man findet scheinbar zuviel Jod, wenn die Konzentration des Br' oder die des Cl' in der Lösung zu groß wird, weil dann die salpetrige Säure mit der Bromwasserstoffsaure, ja sogar in geringem Maße auch mit der Salzsäure reagiert.

Carbonate, Sulfate und Nitrates stören bei beiden Ausführungsformen nicht, das Verfahren ist also besonders dazu geeignet, käufliches Jodkali und Jodnatrum auf ihren Gehalt zu prüfen; in Gegenwart von Carbonaten muß man natürlich etwas mehr Salzsäure nehmen. — Für arzneiliche Zwecke bestimmtes, bei 150° getrocknetes Jodkalium wurde mit diesem Verfahren zu 99,97%ig und getrocknetes Jodnatrium zu 99,71%ig gefunden.

2. Es wurde dann die bekannte Methode von Grange bzw. Fresenius⁸⁾ auf ihre Brauchbarkeit geprüft und noch weiterhin verbessert. Verfasser empfiehlt folgende Arbeitsweise:

Als Schüttelgefäß wird ein zylindrischer Scheidetrichter von 150—200 ccm benutzt (Figur 3), dessen Ausflußrohr man nach dem Erweichen und Verdicken vor der Gebläselampe zu einer etwa 10 cm langen und 1—2 mm weiten dickwandigen Röhre auszieht. Aus einer solchen engen Röhre wird beim behutsamen Schütteln keine Flüssigkeit herausgeschleudert. Der Hahn wird mit honigdicker Phosphorsäure gedichtet. Vor allem saugt man bis über den Hahn des Schüttelgefäßes Tetrachlorkohlenstoff, fügt dann noch 10 ccm von diesem nach, gibt zuletzt die 100 ccm zu untersuchende Lösung in das Gefäß. Die Flüssigkeit wird mit

1 ccm (nicht mehr) 10%iger Salzsäure angesäuert. Sollte die Flüssigkeit Carbonate oder Hydrocarbonate enthalten, so färbt man sie mit 2—3 Tropfen Methyloangelösung und fügt dann tropfenweise Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und leitet dann, um das störende Kohlendioxyd zu entfernen (beim Schütteln erleidet man sonst leicht einen Verlust durch Verspritzen), etwa 10 Minuten lang einen kräftigen Luftstrom mittels einer dünn ausgezogenen Glasröhre durch die Flüssigkeit. Nun werden zur Flüssigkeit die vorgeschriebene Salzsäuremenge und 5 Tropfen Natriumnitritlösung (1%) hinzugefügt und kräftig durchgeschüttelt. Nach 10 Minuten wird wieder durchgeschüttelt, dann der völlig klar gewordene jodhaltige Tetrachlorkohlenstoff abgassen und mit 2—3 ccm nachgespült. Dann gibt man wieder 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff in das Gefäß, schüttelt und läßt wieder ab. Dies wird so oft (mit 10 ccm) wiederholt, bis der Tetrachlorkohlenstoff nicht mehr gefärbt erscheint. Bei größeren Jodmengen (50 mg), ist ein 5—6 maliges Ausschütteln nötig, bei geringen Jodmengen (einige Milligramme) genügt ein 3—4 maliges. Während des Jodausschüttelns entfärbt sich allmählich die wässrige Flüssigkeit, da durch die salpetrige Säure das Methyloange zerstört wird.

Zum Sammeln des jodhaltigen Tetrachlorkohlenstoffs nimmt man eine Glasstöpselflasche von etwa 100 ccm. Man gibt in die Flasche vorher

Fig. 3.

5 ccm Wasser, 0,1 g reinsten Harnstoff und 5 Tropfen 10%ige Salzsäure. Beim Ablassen des Tetrachlorkohlenstoffs achte man, daß die Spitze der dünnen Abflußröhre unter den Spiegel der in der Flasche befindlichen Flüssigkeit reiche. Man schüttelt den Inhalt der Flasche öfters kräftig durch, um nach 15 Minuten (nach welcher Zeit die vom Tetrachlorkohlenstoff mitgerissenen Spuren salpetrige Säure schon sicher unschädlich gemacht worden sind) das Jod mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlösung zu messen; ein eigener Indicator kommt nicht zur Anwendung.

Wie Versuche zeigten, ist dieses schöne Verfahren der Jodbestimmung recht genau; es kann 1 mg Jod noch mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Aber auch in diesem Falle sind die Bestimmungen nur dann richtig, wenn in der Lösung nicht zuviel Cl' und Br' zugegen ist. Es dürfen in 100 ccm Lösung noch 5 g Cl' und 0,5 g Br' zugegen sein. Ist wesentlich mehr, besonders aber Br' zugegen, so ist das Ergebnis zu niedrig.

Das Verfahren kann auch zur unmittelbaren Bestimmung des Jodgehaltes der Mineralwässer verwendet werden, wenn ein an Jodiden reicheres Wasser vorliegt, von welchem dann zur Bestimmung 100 ccm genommen werden. Es möge aber betont werden, daß bei mit organischen Stoffen verunreinigten Wässern das Ergebnis oft nicht zufriedenstellend ist, da ein Teil des zur Ausscheidung gelangenden Jods von den organischen Stoffen wieder gebunden wird. Auch zeigen manche Mineralwässer (wahrscheinlich infolge ihres Gehaltes an Kolloiden) die unangenehme Eigenschaft, daß nach dem Durchschütteln der Tetrachlorkohlenstoff sich nicht scharf begrenzt abscheidet. Jedenfalls filtriere man das Untersuchungswasser sorgfältig. Sollte sich das Wasser nicht krystallklar filtrieren lassen, so klärt man es mit etwas Alaun (auf den Liter nimmt man 0,1—0,2 g). Durch die Behandlung mit Alaun wird die oben erwähnte unangenehme Eigenschaft des Wassers oft ganz aufgehoben, jedenfalls bedeutend gemildert.

Das Verfahren bewährt sich am besten in Fällen, wo reine Salzlösungen vorliegen, und die in 100 ccm zu bestimmende Jodmenge 1—50 mg beträgt. Es kann also das Verfahren u. a. dann vorteilhaft zur Anwendung kommen, wenn man aus einem Mineralwasser durch zweckmäßige Vorbehandlung⁹⁾, ein an Jodiden und Bromiden verhältnismäßig reiches reines Salzgemisch dargestellt hat, dessen Jodgehalt man zu bestimmen wünscht; die übrig bleibende wässrige Lösung dient dann zur Brombestimmung.

⁸⁾ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie. 6. Aufl. II, 556 [1913].



⁹⁾ H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse S. 266 [1913].

Um das Verfahren mit der Brombestimmung vereint zu erproben, wurden folgende Versuche vorgenommen. Es wurden in jedem Falle 100 ccm Lösung verwendet, in der sich 5 g Chlornatrium, ferner die in der Tabelle angegebenen Mengen J' und Br' befanden.

Die Bestimmung des Jods erfolgte nach dem eben beschriebenen Verfahren. Um ferner auch das Brom zu bestimmen, wurde die im Schüttelgefäß zurückgebliebene Flüssigkeit samt dem in der Abflußröhre zurückgebliebenen Tetrachlorkohlenstoff in die Destilliervorrichtung (siehe Figur 2) einflossen gelassen und mit zweimal 10 ccm destilliertem Wasser nachgespült. Die Flüssigkeit wurde mit 5 ccm Schwefelsäure (50%) angesäuert und dann etwa 20 ccm abdestilliert. Es destilliert zuerst die in die Vorrichtung gelangte geringe Menge Tetrachlorkohlenstoff über, gleichzeitig wird auch das gelöste Stickoxyd ausgetrieben; später destilliert verd. salpetrige Säure über. Das Destillat wurde weggeschüttet. Nun wurden die noch nötigen 20 ccm Schwefelsäure hinzugefügt, das die Permanaganatlösung enthaltende Meßrohr eingedichtet (mit Phosphorsäure) und das Bromanreichern vorgenommen; es wurde dann auch weiterhin so erfahren wie schon früher beschrieben. Das freies Brom mit sich führende Enddestillat wurde in Lauge geleitet und dann die Bestimmung auf jodometrischem Wege (2. a) beendet; bei wirklichen Untersuchungen benutzt man aber besser das bromometrische Verfahren (2. b). Die Versuchsergebnisse waren:

Angewendet J' mg	Br' mg	Verbrauchte $\frac{1}{100}$ -n. Thios. l.		Gefunden J' mg	
		ccm	ccm	Br' mg	mg
50,0	1,0	39,46	und 1,34	50,08	1,07
25,0	2,5	19,27	„ 3,45	24,46	2,76
10,0	5,0	7,91	„ 6,43	10,04	5,14
5,0	10,0	3,96	„ 12,38	5,03	9,90
2,5	25,0	1,98	„ 31,38	2,51	25,08
1,0	50,0	0,82	„ 62,75	1,04	50,15

3. Endlich sei es dem Verfasser erlaubt, auf seine Erstlingsarbeit¹⁰⁾ zurückzugreifen, in welcher es sich um ein Verfahren handelt, das sich zur Bestimmung sehr geringer Jodmengen als brauchbar erwies¹¹⁾. Das Verfahren beruht darauf, daß das freie Chlor J' zu JO_3^- oxydiert; wird dann der Überschuß des freien Chlors aus der etwas angesäuerten Lösung durch Kochen ausgetrieben und in der erkaltenen Flüssigkeit Jodkali umgelöst, so gelangt 6 mal soviel Jod zur Ausscheidung als J' ursprünglich in der Lösung zugegen war. Das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{100}$ n. oder $\frac{1}{200}$ n. Thiosulfatlösung gemessen. Das Verfahren ist besonders zur Jodbestimmung in Mineralwasser geeignet; vorhandene Bromide, Nitrite sowie auch organische Stoffe stören nicht. Dieses Verfahren wurde noch weiterhin verbessert; es gelangt nun in folgender Form zur Ausführung:

Vom klaren, also nötigenfalls filtrierten Mineralwasser werden 100 ccm, unter Verwendung von 2—3 Tropfen Methylorangelösung als Indicator, mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert, dann mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure angesäuert. Zur Flüssigkeit fügt man 2—3 ccm frisches Chlorwasser¹²⁾ hinzu, wodurch Jodsäure gebildet wird; hierbei wird gleichzeitig das Methylorange vollständig zerstört, ferner vorhandene Nitrite zu Nitrat oxydiert. Man wirft jetzt einige ganz kleine Krystallbruchstücke isländischen Kalkspats in die Flüssigkeit, erhitzt über freier Flamme und hält 10 Minuten lang im kräftigen Sieden, um das überschüssige freie Chlor zu vertreiben; waren im Wasser auch Bromide enthalten, so verflüchtigt sich gleichzeitig das in

¹⁰⁾ Vortrag, gehalten in der königl. ungar. Naturw. Gesellschaft am 16./III. 1887.

¹¹⁾ J. v. Weszelszky, Z. anal. Chem. 39, 81 [1900]; L. Ecker, Chem.-Ztg. 29 (II) 1315 [1905]; vgl. ferner E. Kováld, Neue Methode der Jod- und Brombestimmung. Inaug.-Dissertation in ungarischer Sprache, Budapest 1908.

¹²⁾ Bei Verwendung alten veränderten Chlorwassers ist das Ergebnis nicht ganz richtig: die Werte sind etwas zu hoch.

Freiheit gesetzte Brom. Um sich zu überzeugen, daß freies Chlor oder Brom sicher nicht mehr zugegen sind, wird zur heißen Flüssigkeit 1 Tropfen Methylorangelösung (1: 1000) hinzugefügt; sollte das Methylorange zerstört werden, so kocht man noch 5 Minuten und prüft zum zweiten Male. Endlich werden zu der auf Zimmerwärme abgekühlten blaßrosenroten Flüssigkeit 5 ccm Phosphorsäure (25%) und 0,2 g reinstes Jodkali (zur Analyse) gegeben und nach 15 Minuten langem Stehen im Dunkeln mit der Thiosulfatlösung gemessen. Das Ansäuern mit Phosphorsäure bezeichnet einerseits, daß die Reaktion zwischen der Jodwasserstoffsaure und Jodsäure rasch zu Ende gelange, andererseits damit allenfalls vorhandene Eisenspuren kein Jod ausscheiden. Sind in 100 ccm Untersuchungswasser 0,1 mg J' zugegen, so läßt sich dessen Menge schon genau bestimmen.

Ist im Wasser nur in sehr geringer Menge J' (im Liter 0,1 mg oder noch weniger) enthalten, so muß das Wasser erst eingedampft werden, bevor die Bestimmung erfolgen kann. Es möge aber bemerket werden, daß während man beim Eindampfen eines Hydrocarbonate enthaltenden Wassers gewiß kein Brom verliert, man bezüglich des Jodes nicht ganz sicher ist. Enthält nämlich das Wasser reichlich freie Kohlensäure und gleichzeitig Nitrite, so kann im Wasser schon ursprünglich eine Spur freien Jodes zugegen sein, oder aber es wird beim Erwärmen freies Jod gebildet. Man wird also, um ganz sicher zu gehen, bei der Jodbestimmung das Eindampfen immer mit alkalisch gemacht Wasser vornehmen.

Man nimmt vom Untersuchungswasser 1000 ccm und fügt so viel allerreinstes Natriumhydroxyd hinzu, bis die Lösung entschieden alkalisch geworden ist. Die vom Niederschlag durch Filtrieren getrennte Flüssigkeit wird in einer tarierten Schale auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft; der Rückstand wird gewogen. Man löst annähernd in der 20fachen Menge destillierten Wassers, sieht nötigenfalls die Lösung durch einen kleinen Wattebausch, neutralisiert mit Schwefelsäure und fügt auf je 100 ccm der Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure hinzu, um dann die Bestimmung in beschriebener Weise auszuführen.

Sollte das Wasser schon an und für sich sehr salzreich sein und doch nur Spuren von J' enthalten, so werde davon 1000 ccm vorerst mit Natriumhydroxyd behandelt, dann das alkalische Filtrat bis zum Beginn der Salzauskristallierung eingeengt. Die starke Salzlösung wird dann mit dem dreifachen Raumteil käuflichen absoluten Alkohols gemengt, welchen man vorher durch Überdestillieren gereinigt hat. Man läßt über Nacht an einem kalten Orte stehen, sieht durch einen Wattebausch und wäscht das ausgeschiedene Salz mit Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung destilliert man den Alkohol ab. Die rückständige wässrige Flüssigkeit wird eingedampft. Aus dem Rückstand bereitet man eine etwa 5%ige Lösung und verfährt auch im übrigen ganz so, wie oben angegeben.

Bei der Ausarbeitung der in dieser Abhandlung beschriebenen Verfahren waren mir die Herren Zoltán Tóth und Franz Loeffelholz behilflich, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle herzlichst danke.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß mit Verwendung von Kaliumpermanganat die in einer Lösung enthaltene Menge Bromid-Ion auch neben viel Chlorid-Ion genau bestimmt werden kann. Die Ausführungsform der Bestimmung ist eine verschiedene, je nachdem größere oder gerügtere Mengen Brom zugegen sind. Für die genaue Bestimmung sehr kleiner Brommengen eignet sich besonders die bromometrische Methode, bei welcher das in Kohlenstofftetrachlorid gelöste freie Brom, mit Verwendung von wässriger Jodlösung als Indicator durch Arsensioxydlösung gemessen wird.

Die zur Bestimmung des Jods sich empfehlenden Verfahren wurden geprüft. Es verdient das Verfahren von Grange-Fresenius hervorgehoben zu werden, dessen Genauigkeit noch weiterhin gesteigert wurde. [A. 112.]