

Die dritte Fraktion enthielt *o*-Methoxy-diphenylacetaldehyd, der sich durch Bisulfit abscheiden und als Semicarbazon identifizieren ließ. Er verdankt seine Entstehung vermutlich einer Umlagerung des Äthylenoxyds bei der Destillation.

Rostock, im Oktober 1923.

5. W. Manchot und F. Oberhauser: Bromometrische Bestimmung von Ammoniak, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und Chromaten.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1923.)

In einer an anderer Stelle erschienenen Mitteilung¹⁾ haben wir die Möglichkeit behandelt, jodometrische Bestimmungen durch bromometrische zu ersetzen. Hierbei benutzen wir als Grundlage die direkte Titration von freiem Brom mit arseniger Säure unter Ausschaltung jedes Jodgebrauches. Dieses einfache und übersichtliche Prinzip läßt sich wohl so ziemlich auf jeden Brom liefernden oder Brom verbrauchenden Vorgang anwenden, sofern er quantitativ verläuft und nicht besondere Schwierigkeiten im Einzelfalle auftreten. Die Brom liefernden Reaktionen stehen hierbei zunächst im Vordergrund des Interesses. Die Brom verbrauchenden Bestimmungen lassen sich oft (jedoch nicht alle und nicht überall gleich gut) auch mit Bromat durchführen, wobei sie bisher meistens mit Jodometrie kombiniert wurden. Übrigens ist es nicht ganz dasselbe, wie vielfach angenommen wird, ob man mit Bromsäure + Bromkalium + Säure oder direkt mit freiem Brom arbeitet. Freies Brom wirkt meist glatter und schneller mit schärferen Umschlägen. Auch ist es billiger als Bromat. Eine bekannte Menge von freiem Brom läßt sich auch durch die genaue und glatte Umsetzung von Permanganat mit angesäuertem Bromkalium erhalten. Über das nächste Ziel unserer Versuche, die Jodersparnis, hinaus gibt es Anwendungen, bei welchen das stärkere Reaktionsvermögen des Broms im Vergleich zum Jod ausgenutzt wird.

Im Folgenden sollen den früher beschriebenen Bestimmungen von Ozon, Permanganat, Chlorkalk u. a. noch einige hinzugefügt werden, welche ein allgemeineres Interesse haben dürften. Wegen der Einzelheiten verweisen wir auf die früheren Mitteilungen.

Neben der Lösung von Brom in ca. 20-proz. Salzsäure hat sich eine Lösung in ca. $\frac{n}{1}$ -KBr bewährt, welche zugleich noch haltbarer ist. Übrigens macht es ja keine Mühe, wenn man ohnehin mit Brom- und Arsenlösungen arbeitet, auch ihr Verhältnis zueinander ab und zu nachzuprüfen. Statt des neutralen Natriumarsenits benutzen wir neuerdings auch eine salzsaure Arseniklösung, weil ja doch meistens in salzsaurer Lösung titriert wird.

Ammoniak.

Die bromometrische Bestimmung der Ammoniumsalze bietet den Vorteil, daß das Abdestillieren des Ammoniaks überflüssig wird, sofern nicht störende Beimengungen zugegen sind. Man versetzt eine abgemessene Menge 0.1—0.2-n. Bromlösung in $\frac{n}{1}$ -KBr mit ungefähr reichlich dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge von etwa halbnormaler Natron-

¹⁾ Z. a. Ch. 130, 161 [1923].

lauge, gibt das Ammoniumsalz hinzu, säuert nach dem Umschwenken bis zu beendeter Stickstoff-Entwicklung, d. h. etwa nach 1—2 Min., mit Salzsäure an und titriert das Brom mit arseniger Säure zurück, wobei man es zweckmäßig durch überschüssige arsenige Säure auf einmal wegnimmt und diese mit Brom zurücktitriert. Indicator Indigocarmin, vergl. a. a. O.

NH ₄ Cl:	Gef. NH ₃	bromometr.	0.0184 g;	gef. durch Chlor-Titrat.	0.0185 g.
» :	»	»	0.0368 g;	»	0.0370 g.
» :	»	»	0.0529 g;	»	acidimetr.
» :	»	»	0.02898 g;	»	0.0530 g.
» :	»	»	0.05796 g;	»	0.0288 g.
» :	»	»	0.05796 g;	»	durch Chlor-Titrat.
					0.0579 g.

Ähnliche Resultate wurden bei zahlreichen anderen Analysen, sowie mit Ammoniumsulfat und -nitrat erhalten.

Daß die Reaktion zwischen Hypobromit und Ammoniak quantitativ verläuft, ist schon von anderen Autoren, namentlich von Artmann und Skrabal²⁾ gezeigt worden. Letztere verwenden auf Vorrat bereitetes und eingestelltes Hypobromit, geben Jodkalium zu, säuern an und bestimmen den Hypobromit-Verbrauch mit Thiosulfat. Das Bereitstellen dieser Hypobromit-Lösung ist bei unserem Verfahren nicht nötig.

Auffallend ist die Übereinstimmung der bromometrischen Ammoniak-Bestimmung mit der acidimetrischen, während die gasometrische Methode zu niedrige Resultate liefert. Als Ursache des Fehlbetrages wird eine teilweise Oxydation des Ammoniaks oder eine Bildung von Ammoniumhypobromit angesehen. Unser Verfahren unterscheidet sich, abgesehen von der völligen Ausschaltung des Jods, in zwei Punkten von den bisherigen, nämlich darin, daß die Bromlösung viel schwächer ist und andererseits darin, daß beim Ansäuern auch noch freie unterbromige Säure zur Wirkung kommen kann. Es ist wohl möglich, daß die starken Hypobromit-Lösungen, welche namentlich für die gasometrische Methode benutzt werden, gerade die Oxydation des Ammoniaks begünstigen. Andererseits hat durch das bei uns vorkommende Ansäuern freie unterbromige Säure Gelegenheit zur Einwirkung auf etwaige Ammoniak-Reste.

Letzteres wird durch den folgenden Versuch wahrscheinlich: Man brachte in starke Salzsäure, welche Salmiak enthielt, Hypobromit tropfenweise hinein unter starkem Umrühren. Hierbei wurde von dem Brom etwas verbraucht. Der Versuch mußte natürlich so ausgeführt werden, daß der Bromverbrauch nicht durch Wirkung von noch alkalischem Hypobromit auf das Ammoniak, d. h. vor der Durchsäuerung, verursacht sein konnte, und deshalb mußte man den Salmiak in sehr starker Salzsäure lösen, was natürlich wiederum ein sehr rasches Auftreten von freiem Brom zur Folge hat.

Schweflige Säure.

Von den Methoden für die Bestimmung der schwefligen Säure ist die jodometrische am meisten bewährt und benutzt. Sie hat den Nachteil, daß man sie nur innerhalb einer ziemlich engen Konzentrationsgrenze benutzen kann. Die Lösung darf nicht über 0.04% SO₂ enthalten. Diese Einschränkung gilt für die bromometrische Bestimmung nicht. Natürlich sind die infolge der Flüchtigkeit und Oxydierbarkeit der schwefligen Säure überhaupt erforderlichen Maßnahmen auch hier zu treffen (vergl. Raschigs³⁾ Angaben). Man läßt die Lösung von schwefliger Säure unter die Oberfläche der Brom-Salzsäure einfließen. Das überschüssige Brom wird wie oben

²⁾ Fr. 46, 5 [1907].

³⁾ Z. Ang. 17, 576 [1904].

mit arseniger Säure zurücktitriert. Das Verfahren ist auch auf feste Sulfite und Bisulfite anwendbar, indem man diese direkt in Brom-Salzsäure einträgt. Nachstehend einige Analysen-Ergebnisse.

Schweflige Säure:		Gef. SO ₂ bromometr.	0.0135 g;	gef. jodometr.	0.0134 g.
		» » »	0.0136 g;	» »	0.0133 g.
		» » »	0.0135 g;	» »	0.0134 g.
		» » »	0.0136 g;		
		» » »	0.0268 g;	» »	0.0267 g.
Natriumsulfit	}	» » »	0.0236 g;	» »	0.0238 g.
Einwage 0.1 g		» » »	0.0239 g;	» »	0.0239 g.
		» » »	0.0242 g;	» »	0.0242 g.
» 0.15 g		» » »	0.0364 g;	» »	0.0360 g.
» 0.2 g		» » »	0.0485 g;	» »	0.0480 g.

Schwefelwasserstoff.

Die Lösung des Schwefelwasserstoffs wird in überschüssige Brom-Salzsäure gegeben. Das Verfahren ist analog wie bei schwefliger Säure. Vor dem jodometrischen hat es den Vorteil, daß entsprechend der Gleichung $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{Br} = 8\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 1 At. Brom nur $\frac{1}{8}\text{H}_2\text{S}$, 1 At. Jod aber $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}$ anzeigt. Auch fällt die manchmal lästige und zu Störungen Anlaß gebende Abscheidung von Schwefel wegen dessen bei genügender Verdünnung vollständiger und prompter Oxydation weg.

Treadwell hat Schwefelwasserstoff bereits mit Bromat titriert. Dies ist wegen der langsamen Oxydation des Schwefels jedoch umständlicher und zeitraubender als die direkte Einwirkung von Brom, welche weit weniger Salzsäure erfordert und sofort oder fast sofort beendet ist. Auch wird bei dem Treadwellschen Verfahren der Bromat-Überschuß jodometrisch zurücktitriert.

H₂S: Gef. bromometr. 0.0155 g (jodometr. 0.0157 g), 0.0156 g (jodometr. 0.0155 g), 0.0156 g (jodometr. 0.0155 g), 0.0155 g, 0.0156.

Chromate.

Die Einwirkung der Chromsäure auf Jodwasserstoff erfolgt bekanntlich nur bei genügender Konzentration mit ausreichender Geschwindigkeit. Mit Bromwasserstoff ist die Reaktion der Chromsäure zu langsam, um direkt verwendet werden zu können. Dagegen verläuft sie in stark schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung genügend rasch in der Kombination Chromsäure + KBr + arsenige Säure. Man kann Chromsäure auch durch arsenige Säure allein reduzieren, doch geht die Reaktion noch schärfer und rascher über Bromwasserstoff hinüber.

Eine besondere Schwierigkeit macht jedoch hier die Erkennung des Äquivalenzpunktes. Auch das bei unseren Versuchen sonst bewährte Indigocarmin ist hierfür nicht geeignet, weil der Farbenschlag durch die Farbe der Chromlösung gestört wird. Nach einem Gedanken von F. Oberhauser kommt man jedoch zum Ziel, wenn man dem Indigocarmin einen gelben Farbton beimischt, welcher die Chromoxydsalz-Farbe überdeckt. Man beobachtet dann den Umschlag von Blauviolett in Grün bis Gelbgrün, welcher sehr gut zu erkennen ist. Als gelbe Zusatzfarbe hat sich Trinitroresorcin (Styphninsäure) bewährt. Wir benutzen eine Lösung von 0.2 g Indigocarmin und 0.2 g Trinitroresorcin in 100 ccm Wasser. Auch Pikrinsäure läßt sich, wenn auch weniger gut verwenden. Wir haben uns mit letzterer nicht näher beschäftigt, weil die Indigocarmin-Nitroresorcin-

Mischung, die einen sehr gut erkennbaren Umschlag gibt, sich sehr bewährt hat.

Zur Ausführung versetzt man die salzsaure Chromatlösung mit einer genügenden Menge KBr und überschüssiger Arseniklösung und titriert den Überschub der arsenigen Säure mit Brom unter Zusatz einiger Tropfen der Indicator Mischung zurück.

$K_2Cr_2O_7$: Gef. bromometr. 0.0487 g (jodometr. 0.0486 g), 0.0185 g (jodometr. 0.0483 g), 0.0483 g (jodometr. 0.0487 g), 0.0189 g (jodometr. 0.0483 g), 0.0484 g (jodometr. 0.0488 g).

Das Destillieren der Chromate mit Salzsäure, wie wir es früher beschrieben haben, wird hiermit auch für die Bromometrie unnötig. Diesem direkten Verfahren sind ferner diejenigen Metalle zugänglich, welche sich in Form schwer löslicher Chromate ausfällen lassen und jodometrisch bestimmbar sind. Hierher gehört z. B. das Blei.

Blei-Bestimmung. Man versetzt die saure Bleilösung mit Natriumacetat und einer gemessenen Menge von eingestelltem Kaliumbichromat, filtriert den Niederschlag von Bleichromat ab, wäscht ihn aus und titriert im Filtrat die unverbrauchte Chromsäure nach dem obigen Verfahren zurück, oder man löst das Bleichromat in verd. Salzsäure und bestimmt in dieser Lösung die an Blei gebundene Chromsäure.

Bleinitrat: Gef. Pb bromometr. 0.0828 g (gewichtsanal. 0.0830 g), 0.0832 g, 0.0827 g, 0.0414 g (gewichtsanal. 0.0415 g), 0.0412 g, 0.0415 g.

Es versteht sich von selbst, daß das vorstehende bromometrische Verfahren auch auf organische Substanzen anwendbar ist, deren Bromverbrauch zu ihrer Bestimmung dient. Z. B. gab eine Lösung von reinem Phenol mit Brom-Salzsäure ein Resultat, welches mit dem nach Koppeschaar durch jodometrische Bestimmung des Bromverbrauchs erhaltenen übereinstimmte und dem angewandten reinen Phenol entsprach. Die Reaktion verläuft mit Brom-Salzsäure noch glatter als mit Bromat.

6. Alfred Schaarschmidt und Erich Smolla: Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol¹⁾.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1923.)

Im Jahre 1917 wurde in der Salpetersäure-Fabrik in Zschornowitz die Stickstofftetroxyd-Anlage durch eine Explosion zerstört. In diesem Teile der Fabrik wurden nach dem Verfahren von Werner Siebert im Elektrischen Flammenbogen stickoxyd-haltige Gase erzeugt, die nach dem Passieren von Kühl- und Oxydations-Türmen (sog. »Zeit«-Türmen) einem Intensivkühlsystem zugeführt wurden. Hier kühlte man die Gase bis auf eine Temperatur von ca. -70° und erreichte dabei eine Abscheidung des in dem Gasgemisch enthaltenen Stickstofftetroxyds in fester Form. Als Kühlmittel diente Toluol. Nach Anreicherung einer gewissen Menge Stickstofftetroxyd im Kühler wurde dieses zum Schmelzen gebracht und aus dem Kühler abgelassen. Man erhielt also nach diesem Verfahren unmittelbar

¹⁾ Vergl. hierzu den Vortrag von A. Schaarschmidt: »Über die Ursachen der Explosionskatastrophen in Zschornowitz und Bodio (Tessin)«, gehalten am 31. Oktober 1922 im Techn.-chem. Institut der Techn. Hochschule zu Berlin vor dem Märkischen Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker und die Veröffentlichung desselben, Z. Ang. 36, 533, 565 [1923].