

Zur Bestimmung der Halogene organischer Körper.

(Fortsetzung.)

Von **Carl Zulkowsky.**

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1885.)

Ich habe im verflossenen Jahre im Vereine mit Herrn Carl Lepéz eine neue Methode zur Bestimmung der Halogene organischer Körper ausgearbeitet und veröffentlicht.¹ Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass bei der Verbrennung halogenhaltiger organischer Substanzen die Halogene entweder als solche, oder als Wasserstoffverbindungen auftreten.

Es wurde damals die Beobachtung gemacht, dass bei Jodverbindungen das Jod stets im freien Zustande erhalten wird, wodurch man dessen Menge sehr leicht auf massanalytischem Wege bestimmen kann.

Bei Bromverbindungen wurde hingegen beobachtet, dass 95—99% des Broms frei auftreten und der Rest als Bromwasserstoff, wesshalb sich dessen Bestimmung auf jodometrischem Wege nicht durchführen liess. Es mussten die Verbrennungsproducte in eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffhyperoxyd geleitet, und aus dem hiebei gebildeten Bromammonium das Halogen mit Silberlösung gefällt werden.

Bei der Verbrennung von Chlorverbindungen enthielten die Verbrennungsproducte noch weniger freies Chlor, und es war für dieselben somit auch Wasserstoffhyperoxyd als Absorptionsmittel erforderlich.

Um die Bestimmung von Brom und Chlor auf jodometrischem Wege ausführbar zu machen, habe ich mich in letzterer Zeit

¹ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften. XC. Band.

bemüht, die Verbrennungsmethode derart umzuändern, dass eine gänzliche Verbrennung der Wasserstoffverbindungen möglich wird.

Ich benützte früher Röhren von zweierlei Grösse, kleinere für Jod- und Bromverbindungen, und grössere für Chlorverbindungen, weil letztere eine grössere Menge von platinirtem Quarze erfordern, damit die organische Substanz völlig verbrannt wird.

Es lag der Gedanke nahe, dass, wenn man für Bromverbindungen mehr von platinirtem Quarze verwendet, also ein grösseres Rohr benützt, der Bromwasserstoff vollkommen zu Brom und Wasser verbrannt werden könnte. Die Erwartung hat sich vollkommen bewahrheitet, und es ist somit möglich geworden, das Brom ebenso leicht wie das Jod bestimmen zu können.

Demzufolge gestaltet sich die Arbeit folgendermassen:

Man benützt ein Verbrennungsrohr gewöhnlicher Länge und füllt dasselbe zuvörderst mit zwei oder mehreren unplatinirten Quarzstücken von Erbsengrösse an, damit das aus dem Ofen herausragende Ende weder Asbest noch platinirten Quarz enthalte. Sodann schiebt man ein kleines Asbestbüschchen hinein, welches Platinstaub zurückhalten soll und füllt das Rohr bis auf eine Länge von 45 Ctm. mit 5% platinirtem Quarze an. Endlich wird eine Platinblechrolle eingeschoben, welche nur den Zweck hat, der Füllung einen Halt zu geben.

Dieses Rohr kann nicht nur zur Bestimmung von Brom, sondern ebenso gut von Jod und Chlor verwendet werden, und es haben somit die Röhren zweierlei Grösse für derlei Zwecke zu entfallen. Zur Verbrennung kann man keinen Glaser'schen, sondern nur den Erlmeyer'schen Ofen verwenden, weil man bei dem ersteren die Temperatur nicht so beherrschen kann.

Was den Absorptionsapparat für das Brom betrifft, so hat derselbe die gleiche Einrichtung wie derjenige, welcher in der ersten Abhandlung für das „specielle Verfahren bei der Analyse der Jodverbindungen“ angegeben wurde, und der aus einem Kölbchen von circa 60 Cc. Inhalt und einem mit Glaswolle beschickten Rohraufsatz besteht. (Fig. 1.)

Die Beschickung dieses Apparates lässt sich am leichtesten in folgender Weise vornehmen: man schiebt das mit dem

Apparate verbundene Verbrennungsrohr etwas aus dem Ofen heraus, lüftet den Stöpsel des Kälbebens, und giesst durch den Rohraufsatz *k* circa 30 Cc. einer wässerigen Lösung von circa 2 Gramm Jodkalium ein. Ist dieselbe soweit abgeflossen, dass die Glaswolle mit der Lösung nur durchtränkt und nicht überschichtet erscheint, so wird der Stöpsel in das Kälbehen fest hineingedrückt.

Das Eingiessen bei geschlossenem Kälbehen hätte zur Folge, dass die gespannte Luft in demselben die Lösung in das Verbrennungsrohr emporetreibt.

Was die Verbrennung anbetriift, so erfolgt diese auf die früher beschriebene Weise. Um die vorgeschriebene Sauerstoffzufuhr von circa 25 Cc. per Minute einzuhalten, ist eine einmalige Regulirung des Gasstromes nicht ausreichend, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, denn es vermindert sich aus naheliegenden Gründen der Druck im Gasometer und somit auch der Gasstrom. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Gasblasen im Indicator auftreten, ist ein höchst unsicheres Anzeichen für die Beurtheilung der Stärke des Gasstromes, und man kann sich um die Hälfte irren. Es empfiehlt sich daher, einen Indicator anzuwenden, an welchem ein Flüssigkeitsmanometer angebracht ist, und welches so eingerichtet sein kann wie Fig. 2 zeigt. Um den Sauerstoffstrom trocken zu erhalten, füllt man den Indicator mit Schwefelsäure, und um das Manometer empfindlicher zu machen, dasselbe mit einem leichten, nicht zu flüchtigen Kohlenwasserstoff z. B. Tuluol.

Kennt man einmal den Druck, welcher nöthig ist, damit das Rohr sammt dem gefüllten Absorptionsapparate von 25 Cc. Sauerstoff in einer Minute durchströmt

Fig. 1.

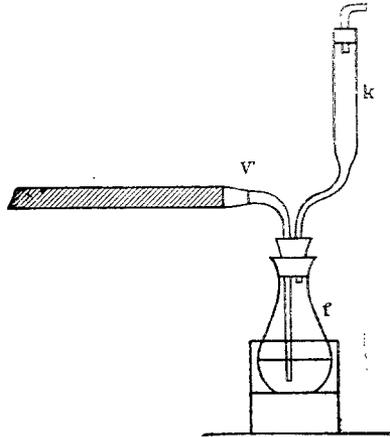
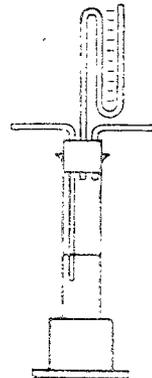


Fig. 2.



werde, so hat man während der Verbrennung den Gasstrom soweit zu reguliren, dass dieser Druck fortwährend erhalten bleibt.

Eine andere Neuerung, welche nicht nur in diesem besonderen Falle, sondern bei der Elementaranalyse überhaupt von Nutzen ist, oder sein kann, bezieht sich auf die Analyse von Flüssigkeiten, deren Siedepunkt zwischen 80—180° C. liegt.

Für diesen Fall wurde in der ersten Abhandlung ein flaschenähnlich geformtes Röhrchen vorgeschlagen, welches mit dieser Flüssigkeit gefüllt, und auf ein Porzellanschiffchen gelegt, in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden sollte. Es hat sich gezeigt, dass man die Verdampfung nicht so in seiner Gewalt hat als es nothwendig erscheint, weil keine Anzeichen vorhanden sind, nach welchen man sich bei der Erhitzung richten könnte. Ich wende daher jetzt als Gefäss für derlei Flüssigkeiten enge Glasröhrchen von 2 Mm. innerer Weite und circa 13 Ctm. Länge an, von welchen das eine Ende zugeschmolzen und durch Ausziehen möglichst verengt wird, damit in diesem Theile so gut wie keine Flüssigkeit enthalten sei. Zum Anfüllen benützt man eine lange, feine Pipette, die man sich aus einem weiteren Glasrohre durch Ausziehen nach beiden Seiten sehr leicht herstellen kann.

Die gefüllte Pipette wird in das Glasröhrchen bis zum Ende eingeschoben, und die Flüssigkeit soweit einfließen gelassen, als es wünschenswerth ist, wobei keine Luftblase in derselben erscheinen darf.

Das gefüllte Rohr lässt sich umkehren, ohne dass die Flüssigkeit herausrinnen kann, und demgemäss auch sehr leicht wägen. Um jedem Verdunstungsverluste vorzubeugen, kann man dasselbe mit einer kleinen Kautschukkappe schliessen. Die Einführung des Röhrchens in das Verbrennungsrohr wird folgendermassen vorgenommen.

Man wickelt um das eine Ende eines Porzellanschiffchens einen Streifen dünnen Platinblechs, steckt das gefüllte Röhrchen unterhalb dieser Bandage wie dies Fig. 3 zeigt und beschickt mit dem Ganzen das Verbrennungsrohr, dessen Füllung sich bereits in glühenden Zustande zu befinden hat. Das offene Ende des Flüssigkeitsröhrchens soll von der glühenden Platinblechrolle

desto weiter abstehen, je flüchtiger die Substanz ist. Im Durchschnitt hat diese Entfernung 5 Ctm. zu betragen.

Fig. 3.



Durch die von rechts kommende strahlende Wärme wird das rechte Ende der Flüssigkeitssäule zur allmäligen Verdampfung gebracht, was sich aus der Verkürzung derselben erkennen lässt. In demselben Masse als dieselbe stattgefunden, rückt man mit dem Anzünden der Brenner von rechts nach links weiter. Niemals darf man die unter dem Schiffchen befindlichen Flammen so gross machen, dass das Flüssigkeitsröhrchen weich wird und sich biegt.

Weil die Bandage nur den ausgezogenen Theil des Flüssigkeitsröhrchens bedeckt, so kann man sagen, dass die Verdampfung zu Ende ist, sobald die Flüssigkeit bis zu dieser Stelle gerückt ist.

Von jetzt angefangen, werden auch die Brenner unter dem Schiffchen angezündet und dieser Theil des Rohres zur schwachen Rothgluth gebracht, wobei noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang Sauerstoff in gleicher Stärke hindurchgeleitet wird.

Hierauf werden die Brenner ausgelöscht, der Sauerstoffstrom soweit reducirt, dass nur eine Blase per Secunde sichtbar wird, und zur Entleerung des Absorptionsapparates geschritten. Zu diesem Behufe wird das rechte Ende des Verbrennungsrohres sammt dem Absorptionsapparate etwas aus dem Ofen herausgezogen, die Unterlage des Kölbchens entfernt und letzteres abgelöst. Sofort wird ein Becherglas darunter gestellt, und die in dem Rohraufsätze befindliche, durch Jod in der unteren Lage gefärbte Flüssigkeit in dasselbe durch viermaliges Eingiessen von Wasser gespült.

Nachdem man ferner das äussere Ende des Verbrennungsrohres abgespült, wird das innere durch wiederholtes Aufsaugen von Wasser gereinigt, wesshalb man dasselbe von dem Gasometer abtrennt, um an dem linksseitigen Ende saugen zu können.

Sämmtliche Waschflüssigkeiten und die Absorptionsflüssigkeit werden in einem Kölbchen vereinigt und das darin vorhandene, durch Brom in Freiheit gesetzte Jod mit einer Zehntel-lösung von Natriumthiosulfat in bekannter Weise titirt.

Diese ganze Arbeit vom Anbeginn bis zu Ende erfordert einen Zeitraum von etwa zwei Stunden, sobald man sich etwas eingeübt und eine gewisse Sicherheit darin erlangt hat.

Wenn man eine zweite Analyse in derselben Art vornimmt, also zunächst die Beschickung zum Glühen bringt, während man Sauerstoff durch den ganzen Apparat leitet, um den platinirten Quarz mit Sauerstoff zu beladen, so bemerkt man, dass die vorgeschlagene Jodkaliumlösung eine strohgelbe Farbe annimmt, indem eine Spur von Brom von Platin zurückgehalten wird, sobald man sich mit einer einhalbstündigen Verdrängung der Verbrennungsproducte bei der vorherigen Analyse begnügte. Bei Chlorverbindungen tritt diese Erscheinung viel greller zu Tage, so dass man genöthigt ist, diese Waschung mit Sauerstoffgas bis zu zwei Stunden auszudehnen.

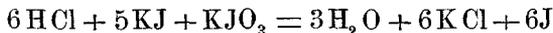
Die Menge des zurückgehaltenen Broms ist aber so klein, dass ein bis zwei Tropfen der Zehntelthiosulfatlösung genügen, diese Farbe zum Verschwinden zu bringen. Dieser Umstand ist für die Genauigkeit ohne jede Bedeutung, weil dieser Fehler vollkommen ausgeglichen wird dadurch, dass man bei mehreren, hintereinander ausgeführten Analysen immer um so viel mehr Brom bekommen muss, als das Platin vorher zurückgehalten hat.

Wenn man Flüssigkeiten zu analysiren hätte, deren Siedepunkt unter 80° C. liegt, so benützt man das Verfahren wie es schon in der ersten Abhandlung für „leichtflüchtige Flüssigkeiten“ angegeben wurde. Für feste Körper und Flüssigkeiten über 180° C. Siedepunkt sind die daselbst angeführten Behelfe beizubehalten.

Ich habe Versuche angestellt, dieses jodometrische Verfahren auch bei Chlorverbindungen durchzuführen, allein ich war ausser Stande die Salzsäure vollständig zu verbrennen, es gingen etwa drei Viertheile des Chlors als Chlorwasserstoffsäure, und nur ein Viertheil desselben im freien Zustand über.

Anfangs glaubte ich dadurch zum Ziele zu gelangen, dass ich der Jodkaliumlösung etwas reinstes Kaliumjodat zusetzte, in

der Meinung, dass die nicht verbrannte Salzsäure eine äquivalente Menge von Jod ausscheiden müsste nach folgender Gleichung:



allein diese Zersetzung erfolgt niemals glatt, auch wird die Mischung von Jodkalium und Kaliumjodat schon durch die Kohlensäure unter Jodausscheidung gelb; kurz ich bekam nur genäherte, aber keine genauen Resultate.

Für die Analyse der Chlorverbindungen muss demnach das Wasserstoffhydroxyd als Absorptionsmittel beibehalten werden. Es bleibt dem Ausübenden natürlich freigestellt, dieses Halogen gewichtsanalytisch oder massanalytisch nach der Volhard'schen Methode zu bestimmen.

Zum Schlusse theile ich die Ergebnisse mehrerer Analysen von Bromverbindungen mit, welche zum Theil von mir, zum Theil von Herrn Franz Theiml ausgeführt wurden, und welche die grosse Genauigkeit dieser neuen Methode darthun. Man vergleiche übrigens die Zahlen mit jenen, welche früher bei der Analyse von Bromverbindungen erhalten wurden, wobei als Absorptionsmittel Wasserstoffhydroxyd benützt wurde, und welche in der ersten Abhandlung enthalten sind.

Name der Substanz	Einwage in Grammen	Bromgehalt				Durch Verbrennung gefunden massanalytisch Grm.	Differenz Grm.
		Theoretisch %	Grm.	Nach Carius %	Grm.		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$ Bromoforn, rein	0.2922	94.86	0.2772	—	—	0.2775	+0.0003
"	0.3190	"	0.3026	—	—	0.3023	—0.0003
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$ Brombenzol, rein	0.3486	50.94	0.1776	—	—	0.1770	—0.0006
"	0.3219	"	0.1638	—	—	0.1632	—0.0006
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ Dibrombenzol, rein	0.2618	67.73	0.1773	—	—	0.1774	+0.0001
"	0.2754	"	0.1865	—	—	0.1865	+0.0000
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}$ Tribromphenol, rein?	0.2638	—	—	72.34	0.1908	0.1911	+0.0003
"	0.2942	—	—	"	0.2126	0.2129	+0.0003
"	0.2729	—	—	"	0.1974	0.1978	+0.0004