

Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor

von

Dr. C. Schierholz.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1892.)

Obwohl zur quantitativen Trennung von Jod, Brom und Chlor schon manche, theils sehr beachtenswerthe Vorschläge gemacht wurden, so lassen dieselben doch mehr oder weniger im Stich, wenn es sich, wie in den meisten Fällen, darum handelt, bei Gegenwart von viel Chlor sehr kleine Mengen von Brom und Jod scharf zu bestimmen.

Für diesen Zweck glaubt Verfasser eine Methode empfehlen zu dürfen, welcher die Unlöslichkeit von Jodsilber in mässig concentrirten Chlornatriumlösungen und die Trennbarkeit des Broms vom Chlor durch Destillation mit Lösungen von Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat zu Grunde liegt.

Letzteres wurde zu dieser Trennung zuerst von J. White¹ vorgeschlagen, jedoch nach einer Methode, welche vom Verfasser mehrfach umgeändert wurde.

Für diejenigen Fälle, in welchen Jod, Brom und Chlor in je relativ grösserer Menge zugegen sind, kann auch folgende indirecte Methode empfohlen sein, welche nur zwei Wägungen erfordert.

I. Indirecte Methode.

Eine solche wurde zuerst von F. Field² vorgeschlagen und bestand darin, dass drei gleiche Raumtheile der zu prüfenden

¹ J. White, Chem. News, 57, 233.

² F. Field, Quart. Journ. of Chem. Soc., 10, Nr. 39; Journal für prakt. Chemie, 73.

Lösung mit Silbernitrat ausgefällt wurden und das Chlorsilber einer dieser Fällungen durch Digeriren mit Bromkaliumlösung in Bromsilber, und eine andere Fällung ebenso mit Jodkaliumlösung in Jodsilber umgesetzt werden sollten. Jedoch leidet diese Methode nach M. Siewert¹ an dem Übelstand, dass die Umsetzung von Chlor- in Bromsilber nicht vollständig stattfinden soll. Es gelingt dies übrigens sehr leicht, wenn man den chlorsilberhaltigen Niederschlag, selbst wenn derselbe aus reinem Chlorsilber besteht, mit concentrirter Bromalkalilösung einige Minuten siedet und dann stark verdünnt.

Es ist daher eine indirecte Bestimmung der drei Haloide, wenn keines derselben in zu geringer Menge vorhanden ist, ganz gut, und zwar mit nur zwei Wägungen, auf folgende Weise möglich.

Zwei gleiche Raumtheile der zu prüfenden neutralen Lösung werden abgemessen und der eine mit am besten $\frac{1}{20}$ Normal-silberlösung in bekannter Weise titirt, bis ein Tropfen eine bleibende Röthung hervorruft. Da aber der Niederschlag später möglichst genau zu wiegen ist, so ist es nothwendig, die kleine mit ausgeschiedene Menge chromsauren Silbers durch einen Tropfen verdünnte Salzsäure in Chlorsilber umzusetzen, wofür später von dem gefundenen Chlor $0.1—0.2\text{ mg}$ abzurechnen sind. Der Niederschlag enthält alles Chlor, Brom und Jod und wird gewogen (*a*).

Der zweite Raumtheil kann nunmehr Anfangs zu einer bequemen Vorprobe dienen, um zu entscheiden, ob überhaupt Brom und Jod genügend zu einer indirecten Bestimmung vorhanden sind.

Zu diesem Zweck setzt man zuerst nur den ungefähr zehnten Theil so viel Silberlösung zu, als vorher angewendet wurde, rührt um bis der Niederschlag zusammenballt und nimmt dessen Färbung in Augenschein. Ist dieselbe bedeutend schwächer als von frischgefälltem Bromsilber, so würde ein weiterer Silberzusatz zu der abgossenen Lösung eine rein weisse Fällung von Chlorsilber hervorrufen und sich überhaupt die indirecte Methode wegen zu geringen Gehaltes an Brom

¹ M. Siewert, Zeitschrift für analyt. Chemie, 7, 469.

und Jod nicht mehr empfehlen. Ist der Niederschlag aber ähnlich gefärbt als Bromsilber, so ist mindestens der zehnte Theil an Äquivalenten von Brom und Jod zu Chloräquivalenten vorhanden oder auch mehr, daher genügend zur Ausführung der Methode.

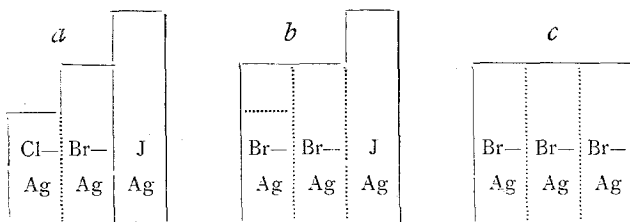
Hierzu sind nunmehr einige Gramm jodfreien Bromkalis zuzusetzen und, nachdem diese durch Erwärmen gelöst sind, noch so viel Silberlösung, dass im Ganzen nun möglichst genau ebenso viel sich darin vorfindet als in dem ersten Raumtheil.

Hierauf wird die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, dabei zweckmässig etwas concentrirt, wodurch etwa mitgefälltes Chlorsilber theils gelöst, theils in Bromsilber umgewandelt wird. Durch Verdünnen mit kaltem Wasser auf zum Beispiel 300 cm^3 , wenn 3 g Bromkali zugesetzt waren, gelangt nun auch das gelöste Silber als Bromsilber völlig zur Ausscheidung.

Der Niederschlag welcher bald filtrirt werden kann, enthält alles Jod und Silber und im Übrigen nur Brom. Er wird gleichfalls gewogen (*b*).

Wird nun die allem Silber einer Fällung entsprechende Menge Bromsilber gleich *c* gesetzt, so lässt sich aus $(b-c) \cdot 5 \cdot 006$ das Jodsilber und aus $(b-a) \cdot 3 \cdot 223$ das Chlorsilber berechnen, und beide von *a* abgezogen ergeben als Rest das Bromsilber.

Das Verhältniss der Werthe *a*, *b* und *c* zu einander lässt sich in folgender Weise schematisch skizziren.



Das Wesentliche der Methode besteht also darin, dass mit nur zwei Wägungen alle drei Haloide bestimmt werden können, und wurden so beispielsweise aus drei Lösungen folgende Werthe erhalten.

| | Enthaltend | Gefunden |
|-----------|----------------------------|----------|
| Lösung 1. | ClNa 163·4 mg = Cl 99 mg | 99·3 mg |
| | BrKa 39·1 mg = Br 26·3 mg | 25·3 mg |
| | JKa 8·1 mg = J 6·2 mg | 6·7 mg |
| Lösung 2. | ClNa 40·9 mg = Cl 24·75 mg | 24·6 mg |
| | BrKa 39·1 mg = Br 26·3 mg | 26·7 mg |
| | JKa 40·7 mg = J 31·1 mg | 31·4 mg |
| Lösung 3. | ClNa 8·2 mg = Cl 4·9 mg | 4·5 mg |
| | BrKa 39·1 mg = Br 26·3 mg | 27·3 mg |
| | JKa 162·9 mg = J 124·5 mg | 124·5 mg |

Bei der Einfachheit der Methode sind die Resultate befriedigend, nur fallen dieselben für kleine Mengen eines der Haloide relativ ungünstiger aus, was aber mehr von den unvermeidlichen Fehlerquellen, als von einer Mangelhaftigkeit der Methode herzurühren scheint. Denn würde das Chlor nicht vollständig durch Brom ersetzt, so müssten die Werthe *b* zu niedrig ausgefallen, daher zu wenig Chlor und Jod und zu viel Brom gefunden worden sein, was in den angeführten Beispielen so gut wie nicht eingetreten ist.

Es wurde auch versucht, 286 mg frischgefälltes Chlorsilber (enthaltend 70·8 mg Chlor) durch Kochen mit 10 g Bromkalium und 20 cm³ Wasser und darauffolgendes Verdünnen auf 800 cm³ in Bromsilber umzuwandeln. Bromsilber wurden 375·3 mg erhalten, so dass die Umsetzung eine vollständige war. Es ist dazu nur nöthig, eine hinreichende Menge Bromkalium anzuwenden und hinreichend zu verdünnen.

Im Übrigen ist bei der Ausführung der Methode darauf zu achten, dass die Silberlösungen möglichst gleich abgemessen und die nicht etwa bei 100° getrockneten, sondern im Porzellantiegel geschmolzenen Niederschläge möglichst genau zu wiegen sind. Auch ist zu beachten, dass das im Filter noch haftende Brom- und Chlorsilber, nachdem der Niederschlag in einen geräumigen Porzellantiegel gespritzt wurde, durch concentrirtes Ammon und Erwärmen in Lösung zu bringen und in den Tiegel zu waschen und auch die Asche des Filters, welche noch Jodsilber enthalten kann, hinzuzufügen ist.

Die Niederschläge sind während des Filtrirens nicht unnöthig dem Tageslicht auszusetzen, wiewohl erwähnt sein mag, dass Brom- und Chlorsilber durch Gegenwart kleiner Mengen Jodsilber gegen die reducirende Wirkung des Lichtes auffallend geschützt sind.

Bei Ausarbeitung der eben beschriebenen indirecten Methode entstand die Frage, wie weit die Löslichkeit von Brom- und Chlorsilber in Lösungen von Brom-, respective Chloralkalien reicht. Es wurden zu diesem Zwecke Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, welche als Grundlage der später beschriebenen directen Trennungsmethode vorher besprochen werden mögen.

II. Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen der Alkalihaloide.

a) Chlorsilber.

Da nur relativ kleine Mengen von Chlorsilber in selbst concentrirten Chloralkalilösungen löslich sind, so ist es gleich, ob die Löslichkeitsbestimmung durch Zusatz einer Silbernitratlösung oder von frisch gefälltem Chlorsilber ausgeführt wird. Die auf beiden Wegen erhaltenen Löslichkeitscurven decken sich.

Zur Bestimmung wurden selbstverständlich brom- und jodfreie Chloralkalien genommen.

Die Löslichkeit von Chlorsilber in Chloralkalilösungen ist in erster Linie von der Concentration der letzteren und ferner auch von der Temperatur sehr abhängig.

1. Einfluss der Concentration.

Die Curven beziehen sich Anfangs auf bei 15° gesättigte Lösungen, und zwar:

| | Wasser | Chlor- silber | Spec. Gewicht | 100 <i>cm</i> ³ enthalten | |
|---------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|---|-------------|
| Curve <i>b</i> auf 100 <i>g</i> | | | | | |
| Chlornatrium | +280 <i>cm</i> ³ , gelöst | 485 <i>mg</i> | 1·207 | 0·127% | Chlorsilber |
| Curve <i>a</i> auf 100 <i>g</i> | | | | | |
| Chlorkalium | +300 <i>cm</i> ³ , » | 334 <i>mg</i> | 1·179 | 0·084% | |
| Curve <i>c</i> auf 100 <i>g</i> | | | | | |
| Chlorammonium | +280 <i>cm</i> ³ , » | 1051 <i>mg</i> | 1·080 | 0·276% | |

Der Grad der Verdünnung ist in dem Schema durch die Anzahl Cubikcentimeter Wasser angegeben, in welchen 100 g des Chloralkali gelöst sind.

Zu bemerken ist, dass auf gleiche Gewichtsmengen bezogen, Chlorkalium am wenigsten, Chlornatrium etwas mehr und Chlorammonium reichlicher, etwa die doppelte Menge Chlorsilber löst.

Ferner ist auffallend, wie die Löslichkeitscurven von Chlorsilber in Lösungen der Chloralkalien mit zunehmender Verdünnung der Letzteren Anfangs sehr steil fallen, später etwas

Löslichkeitscurven von Chlorsilber bei 15° in Chlornatrium-, Chlorkalium- und Chlorammoniumlösung von verschiedener Concentration.

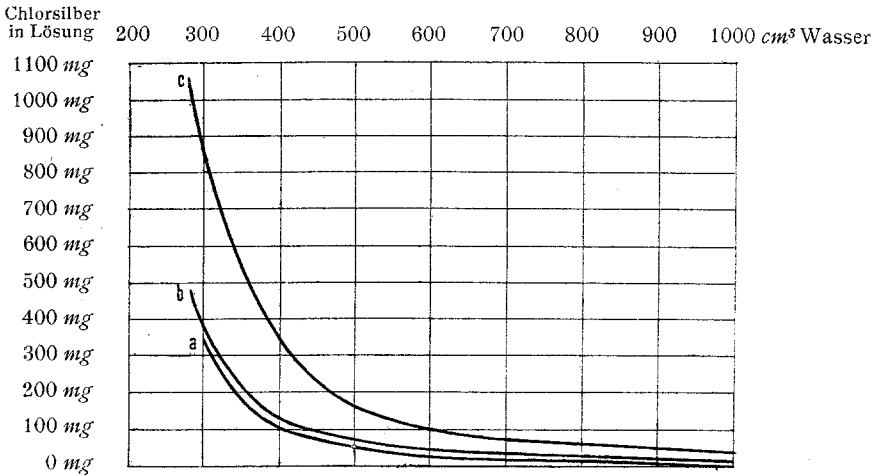


Fig. 1.

gleichmässiger abnehmen, doch so, dass für Chlorkalium- und Chlornatriumlösung bei einer Verdünnung von ungefähr 1 zu 10 und für Chlorammoniumlösung bei 1 zu etwa 20 die Silberlöslichkeit gleich Null oder wenigstens ganz minimal wird.

Man kann daher durch eine dementsprechende Verdünnung einer solchen Lösung alles gelöste Chlorsilber ausscheiden.

Auf gleiche Äquivalente umgerechnet lösen in concentrirter Lösung:

| | | |
|----------------------|----------------------|---|
| 127.4 g Chlorkalium | = 426 mg Chlorsilber | |
| 100.0 g Chlornatrium | = 485 mg | » |
| 91.4 g Chlorammonium | = 964 mg | » |

Auch den Äquivalenten nach wirkt Chlorkalium am wenigsten, Chlorammonium am meisten lösend auf Chlorsilber, was insofern leicht erklärt werden kann, als Chlorammonium aus Ammoniak und Chlorwasserstoff zusammengesetzt ist, welche beide für sich allein schon Chlorsilber lösen, das erstere sehr reichlich, Chlorwasserstoff aber in geringerem Grade und zwar: 97.5 g Salzsäure von 1.185 sp. G. (36.4 g Cl H) = 146 mg Chlorsilber.

2. Einfluss der Temperatur.

Die Löslichkeit von Chlorsilber in sowohl concentrirten, wie verdünnteren Chloralkalilösungen wächst auffallend mit zunehmender Temperatur, besonders in der Nähe der Siedepunkte.

Zu den nachfolgenden Bestimmungen wurde frischgefälltes Chlorsilber in Lösung gebracht, doch zeigte sich bei einem Versuch, dass durch directen Zusatz von Silbernitrat der gleiche Werth erhalten wurde.

So lösen:

- a) 100 g Chlornatrium und 280 cm^3 Wasser (concentrirte Lösung) 485 mg Chlorsilber bei 15° und 2170 mg bei 109° (Siedepunkt);
- b) 100 g Chlorammonium und 280 cm^3 Wasser (concentrirte Lösung) 1050 mg Chlorsilber bei 15° und 4000 mg bei 110° (Siedepunkt).
- c) 100 g Chlornatrium und 620 cm^3 Wasser (14% ige Lösung) 52 mg Chlorsilber bei 15° und 774 mg bei 104° (Siedepunkt).

Diesen drei Chloralkalilösungen entsprechen die nachfolgenden, mit denselben Buchstaben bezeichneten Curven.

Die Curven *a* und *b* beziehen sich auf die Löslichkeit von Chlorsilber in bei 15° gesättigten Lösungen von 100 g Chlornatrium (*a*) und Chlorammonium (*b*) und schliessen mit den Siedepunkten 109° für die Chlornatriumlösung und 110° für die Chlorammoniumlösung ab. Eine kochend gesättigte Chlornatriumlösung siedet bei 110° und löst um wenig mehr Chlorsilber, hingegen siedet eine kochend gesättigte Chlorammonium-

lösung bei 115° und vermag dann reichlich doppelt so viel Chlorsilber zu lösen, als eine bei 15° gesättigte und siedende.

Die Curve *c* stellt die Löslichkeit von Chlorsilber in einer verdünnteren, 14 $\%$ igen Lösung von 500 g, also der fünffachen Menge Chlornatrium dar und verläuft, was für andere Verdünnungen auch gilt, mit zunehmender Temperatur relativ steiler als Curve *a* für concentrirte Lösung, welche beim Siede-

Löslichkeitscurven von Chlorsilber in Chloralkalilösungen bei verschiedener Temperatur.

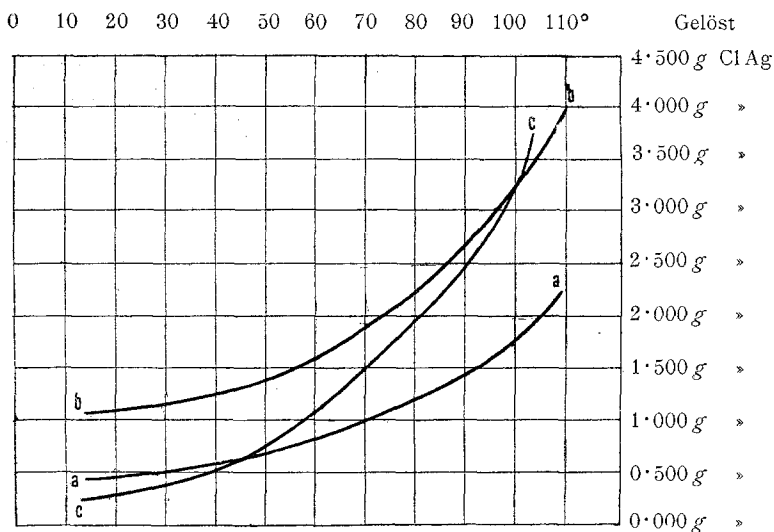


Fig. 2.

punkt auch nur etwa fünfmal, während die 14 $\%$ ige Lösung fünfzehnmal so viel Chlorsilber löst als je bei gewöhnlicher Temperatur.

Bestimmungen über die Löslichkeit von Chlorsilber in Lösungen verschiedener Chlorsalze wurden von H. Hahn¹ ausgeführt. Er fand, dass 28.45 Chlorammonium in bei $24^{\circ}5$ concentrirter Lösung bei $30^{\circ}6$ 0.3397 Chlorsilber lösen, demnach berechnet sich auf 100 g Chlorammonium 1197 mg gelöstes Chlorsilber, während dieser Werth aus Curve *b* bei $30^{\circ}6$ ermittelt ungefähr 1170 mg Chlorsilber darstellt. Da Hahn eine bei $24^{\circ}5$ gesättigte Chlorammoniumlösung nahm, während die

¹ Chemik. Kal. R. Biedermann, 1889.

Curve *b* sich auf eine bei 15° gesättigte bezieht, welche natürlich auch bei 30° etwas weniger löst, so dürften die Werthe stimmen.

Für Chlornatrium gibt er jedoch $0\cdot1053$ Chlorsilber an, welche durch $25\cdot96$ Chlornatrium in bei 19° gesättigter Lösung gleichfalls bei 19° gelöst werden, also auf 100 g Chlornatrium 406 mg Chlorsilber, während nach Curve *a* bei 19° 485 bis 490 mg Chlorsilber gelöst sind, also erheblich mehr.

Jedoch bieten sich in diesem Falle der Bestimmung gewisse Schwierigkeiten, da eine concentrirte Chlornatriumlösung bei verschiedenen Temperaturen in Bezug auf Chlornatriumgehalt keine grossen Unterschiede aufweist, beim Erwärmen daher relativ bald Chlornatrium ausscheidet, welches wieder schwierig in Lösung zu bringen ist und höchstwahrscheinlich auch gelöstes Chlorsilber krystallinisch mit niederreisst. Dieses ist sicher dann der Fall, wenn eine concentrirte, mit Chlorsilber gesättigte Chlornatriumlösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es scheiden sich durchsichtige Chlornatriumkrystalle ab, welche aber zum zwanzigsten Theil aus Chlorsilber bestehen, während in der Lösung auf 200 Theile Chlornatrium nur 1 Theil Chlorsilber sich befand. In demselben Masse verringert sich der Chlorsilbergehalt der Lösung bis auf $1:450\text{ ClNa}$.

Chlorsilber ist demnach isomorph mit Chlornatrium.

Wenn man daher eine heiss mit Chlorsilber gesättigte Chlornatriumlösung erkalten und längere Zeit stehen und verdunsten lässt, erscheint sie nicht mehr mit Chlorsilber gesättigt.

Auf kaltem Wege gelingt eine Sättigung auch nicht. In Curve *a* wurde der Sättigungsgrad in der Art bestimmt, dass eine gewogene Menge der bei 15° gesättigten Chlornatriumlösung mit so viel frischgefälltem Chlorsilber versetzt wurde, als sich nach längeren Erwärmen, unter Ersatz des verdunsteten Wassers bequem in Lösung bringen liess. Nach vollständigem Erkalten wurde das Gewicht wieder genau hergestellt und wiederholt Silbernitratlösung zugesetzt, bis schliesslich nach jedesmaliger Concentration die Lösung bei 15° und dem corrigirten Gewicht damit gesättigt war.

Wie schon erwähnt, krystallisirt aus einer solchen Lösung das Chlorsilber mit Chlornatrium in stärkerem Verhältniss aus als es gelöst war. Dies gelingt aber nicht mit einer silberhaltigen Chlorammoniumlösung, welche beim langsamen Verdunsten silberfreie Krystallschuppen von Chlorammonium ausscheidet und ausserdem das Chlorsilber, wie es scheint, pulverförmig absetzt. Auch aus mit Silber gesättigten concentrirten Chlorkalium- und Bromkaliumlösungen gelangt beim freien Verdunsten silberfreies Chlorkalium oder Bromkalium zur Krystallisation, während Chlorsilber amorph abgeschieden wird.

b) Bromsilber.

Hier wurde die Löslichkeitsbestimmung nur in Lösungen von Chlornatrium oder Bromkalium oder Gemischen von beiden ausgeführt.

1. Chlornatrium.

100 g lösen in concentrirter Lösung bei 15° 474 mg Bromsilber (274 mg Silber).

100 g lösen in 21% iger Lösung bei 15° 188 mg Bromsilber (122 mg Silber).

Diese Bestimmungen wurden nicht in der Art ausgeführt, dass gefälltes Bromsilber mit Chlornatriumlösung behandelt wird. Dies würde je nach der Menge des Bromsilbers zu verschiedenen Zahlen führen und würde auch der ungelöst bleibende Rückstand zum Theil in Chlorsilber überführt, wie M. Siewert¹ bekannt gibt.

Die Ausführung dieser Bestimmungen ist unter 3) genau angegeben.

2. Bromkalium.

100 g Bromkalium in concentrirter Lösung bei 15° lösen 3019 mg Bromsilber (1730 mg Silber), also 6·4 mal so viel als eine gleiche Gewichtsmenge Chlornatrium und 13 mal so viel als äquivalent viel Chlornatrium. Bromkalium zeigt daher ein bedeutend höheres Löslichkeitsvermögen für Bromsilber oder Silber im Allgemeinen, da z. B. Chlorsilber in Bromsilber umgewandelt würde, als Chlornatrium.

¹ M. Siewert, Zeitschrift für analytische Chemie, 7, 469.

3. Chlornatrium und Bromkalium.

Denkt man sich in einer Chlornatriumlösung das Chlornatrium nach und nach durch äquivalent viel Bromkalium ersetzt, so geht Anfangs ganz im Widerspruch zu dem oben angeführten hohen Löslichkeitsvermögen des letzteren für Silber die Silberlöslichkeit zurück, nimmt aber später wieder

Löslichkeitscurven von Silbernitrat in gemischten Lösungen von Chlornatrium und Bromkalium.

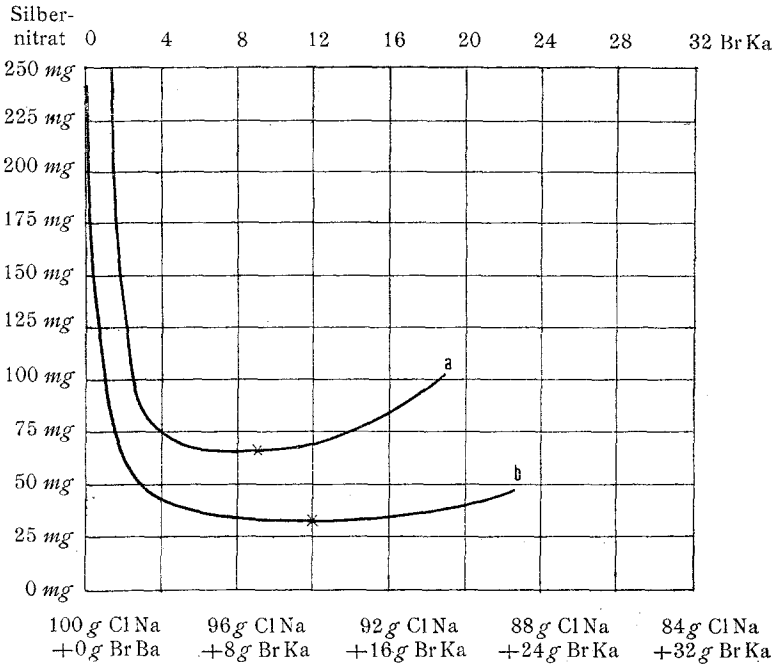


Fig. 3.

zu, wie die folgenden Curven zeigen, von welchen *a* sich auf eine bei 15° concentrirte und *b* auf eine 21% ige Chlornatriumlösung bezieht, in welchen nach und nach das Chlornatrium durch äquivalent viel Bromkalium ersetzt wurde, wie in dem Schema angegeben ist. Das in Lösung gebrachte Silber wurde als Nitrat zugesetzt und ist auch als solches in Milligrammen angeführt, da man nicht wissen kann, wie viel davon als Chlorsilber oder Bromsilber gelöst ist.

Wie die Curven zeigen ist also bei einem bestimmten Verhältnisse der gelösten Chlor- und Bromsalze zu einander ein Minimum der Silberlöslichkeit vorhanden, welches für eine concentrirte Lösung (Curve *a*) bei 95 g Chlornatrium zu 10 g Bromkalium eintritt und für diese Mengen 67 mg Silbernitrat beträgt. 10 g Bromkalium allein lösen 302 mg Bromsilber oder 275 mg Nitrat und 95 g Chlornatrium allein lösen 460 mg Bromsilber oder 547 mg Nitrat. Bei Verdünnungen erscheint der Minimalwerth bei etwas höherem Bromgehalt und beträgt zum Beispiel bei einer Anfangs 21% igen Chlornatriumlösung, wie Curve *b*, 37 mg Silbernitrat.

Es sind dies auffallend niedere Beträge, verglichen mit denen, welche einerseits durch reine Chlornatriumlösung, wie auch andererseits durch reine Bromkaliumlösung gelöst werden, und die Thatsache, dass Gemische von beiden Lösungen weniger silberlösend sind, ist wohl am besten so zu erklären, dass sich das in bromalkaliarmen Lösungen gelöste Silber, selbst Bromsilber, grösstentheils als Chlorsilber darin vorfindet. Wird nun der Bromgehalt auf Kosten des Chlorgehaltes vermehrt, so wird die Gleichgewichtslage der gelösten Substanzen gestört zu Gunsten einer Bildung und anfänglichen Ausscheidung von Bromsilber, bis bei fortgesetztem Ersatz des Chlors durch Brom, das neugebildete Bromsilber nicht mehr ausgeschieden, sondern in Lösung gehalten wird.

Es lässt sich also sagen, dass man zu 100 g Chlornatrium in concentrirter Lösung, auch wenn ein Theil des Chlornatriums durch Bromkalium ersetzt ist, 68 mg und in 21% iger Lösung 37 mg Silbernitrat setzen kann, ohne besorgen zu müssen, dass nach dem Erwärmen und Wiedererkalten Chlor- oder Bromsilber ausgeschieden wird, ganz gleich, wie viel Chlor durch Brom ersetzt ist.

Wenn man zum Beispiel in der Curve *b* den Punkt aufsucht, bei welchem das gelöste Bromkalium genau dem gelösten Silbernitrat entspricht, so gelangt man zu dem wirklichen Löslichkeitscoefficienten von Bromsilber in einer Chlornatriumlösung entsprechender Concentration. Dieser Werth wurde in diesem Falle zu 188 mg ermittelt und seine Richtigkeit durch den praktischen Versuch bestätigt, indem so viel frischgefälltes

Bromsilber durch Erhitzen und Concentriren einer 21%igen Lösung von 100 g Chlornatrium in Lösung gebracht und die Lösung nach dem Erkalten allmählig mit Wasser bis zu einer geringen bleibenden Trübung versetzt und sodann gewogen wurde, wobei sich zeigte, dass das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht war. Die Lösung war daher mit Bromsilber gesättigt.

Diese Lösung wurde nun mit etwas concentrirter Bromkaliumlösung, welche für sich allein sehr silberlösend ist, versetzt, und es entstand Trübung und Ausscheidung von Bromsilber, wodurch die vorhergehende Ansicht, dass sich Bromsilber in Chlornatriumlösung grösstentheils als Chlorsilber löst, wesentlich gestützt wird. Denn wäre das Silber als Bromsilber in Lösung gewesen, so ist nicht zu erklären, dass es durch Bromkalizusatz ausgeschieden würde. Die Ausscheidung erfolgt nur, weil sich Bromsilber neu bildet.

Erwähnt mag sein, dass man die Löslichkeit von Bromsilber in reiner Chlornatriumlösung auch durch abwechselnde kleine Zusätze gleichwerthiger Silbernitrat- und Bromsalzlösungen und wiederholtes Concentriren bestimmen kann, und wurde in dieser Weise die Löslichkeit von Bromsilber, wie sie sub 1 angegeben ist, bestimmt.

Im Allgemeinen macht sich der Einfluss der Temperatur und der Concentrationsgrad der Chloralkalilösungen bei Bromsilber auf die Löslichkeit in ähnlicher Weise geltend als wie bei Chlorsilber.

c) Jodsilber.

1. In reinen Chloralkalilösungen.

Im Gegensatz zu Brom- und Chlorsilber ist Jodsilber in concentrirten Chloralkalilösungen nur in sehr geringem Masse löslich. So lösen bei gewöhnlicher Temperatur:

$$\begin{aligned} 100 \text{ g Chlornatrium} &= 0.95 \text{ mg Jodsilber} \\ 100 \text{ g Chlorammonium} &= 2.9 \text{ mg} \end{aligned}$$

Bei den Siedepunkten dieser Lösungen geht jedoch zwanzig- bis dreissigmal mehr Jodsilber in Lösung, gelangt aber dann

nach völligem Erkalten so weit zur Ausscheidung, dass weniger gelöst bleibt als den obigen Werthen entspricht, die durch Auflösung von nur kleinen Mengen bestimmt wurden.

Als Beispiel mögen die zwei folgenden Bestimmungen dienen, bei welchen durch einen hinreichenden Zusatz von Silbernitrat alles Jod ausgefällt werden sollte.

| | Jodsilber | |
|------------------------------------|---------------|--------|
| | ausgeschieden | gelöst |
| 100 g Chlorammonium (conc. Lösung) | | |
| + 5·3 mg Jodkalium | 2·5 mg | 5·0 mg |
| 100 g Chlorammonium (conc. Lösung) | | |
| + 526·1 mg Jodkalium | 743·1 mg | 1·4 mg |

Auch in concentrirter Chlornatriumlösung bleibt um so weniger Jodsilber in Lösung, je mehr lösliche Jodverbindung zugegen und als Jodsilber ausgefällt wird, und ist die Lösung nicht mehr ganz concentrirt, sondern nur mässig verdünnt, etwa wie eine 24- oder 23⁰/₀ige Lösung, so verringert sich die Löslichkeit von Jodsilber derart, dass man alles Jod, selbst sehr kleine Mengen durch einen geeigneten Zusatz von Silbernitrat ausscheiden kann.

Dieser Zusatz darf jedoch in bromfreien Chlornatriumlösungen nicht höher sein, als dass er dem vorhandenen Jod und ausserdem der Löslichkeit von Chlorsilber entspricht, welche für 100 g concentrirt gelöstes Chlornatrium, wie früher erwähnt, 485 mg Chlorsilber oder 576 mg Silbernitrat beträgt.

2. In bromalkalihaltigen Chloralkalien.

Ist aber die Chlornatriumlösung bromhaltig, so muss der erwähnte Überschuss, wenn nur Jodsilber ausfallen soll, noch kleiner sein, und ist, wie gleichfalls besprochen, bei dem Verhältniss von 95 g Chlornatrium zu 10 g Bromkalium am kleinsten und beträgt für diese Mengen 68 mg Silbernitrat.

Die Abscheidung des Jodsilbers wird aber bis zu diesem Bromalkaligehalt merkwürdigerweise noch gar nicht beeinflusst, da

95 g Chlornatrium + 10 g Bromkalium nur 1·2 mg Jodsilber lösen.

Bei gesteigertem Bromgehalt steigert sich auch die Löslichkeit für Jodsilber und wird schliesslich ziemlich hoch, wie folgt.

3. In reiner Bromkalilösung.

100 g Bromkalium + 225 g Wasser lösen 430 mg Jodsilber.

100 g Bromkalium in concentrirter Lösung lösen 525 mg Jodsilber.

4. In jodhaltigen Brom- und Chloralkalien.

Wird zu einer reinen oder etwas bromhaltigen Chloralkalilösung nach und nach etwas Jodkalium gesetzt, so vergrössert sich ganz auffallend die Löslichkeit für Jodsilber. Zum Beispiel lösen in concentrirter Lösung, als Silbernitrat zugesetzt:

94 g Chlornatrium + 12 g Bromkalium + 0.002 g Jodkalium = 1.0 mg Silbernitrat.

94 g Chlornatrium + 12 g Bromkalium + 0.020 g Jodkalium = 3.6 mg Silbernitrat.

94 g Chlornatrium + 12 g Bromkalium + 0.200 g Jodkalium = 28.0 mg Silbernitrat.

Eine Curve würde scheinbar mit gesteigertem Jodalkali-gehalt sich sofort erheben. Doch wird sich wahrscheinlich, wenn man mit grossen Mengen versuchen würde, Anfangs ähnlich, wie bei Silber in bromhaltigen Chloralkalien gezeigt wurde, ein Zurückgehen der Silberlöslichkeit nachweisen lassen, wenn auch nur in sehr geringem Grade.

In höherem Grade ist dies wieder der Fall in gemischten Lösungen von Brom- und Jodkalium, welche unter Umständen weniger Silber lösen als jede allein.

5. In reinem Jodkalium.

In concentrirter Jodkaliumlösung ist Jodsilber bekanntlich ausserordentlich löslich, so dass aus heiss concentrirter Lösung Jodkaliumjodsilber auskrystallisirt.

Bei 17° ist in concentrirter Lösung von

| | | |
|-------------------------------|---------|-------------------|
| 100 g Jodkalium (+ 69 Wasser) | löslich | 89.8 g Jodsilber, |
| in 100 g » (+ 92 ») » | | 54.0 g » |
| in 100 g » (+ 366 ») » | | 7.25 g » |

Die concentrirte Lösung hat das specifische Gewicht $2\cdot80$ und färbt die Haut weiss.

100 cm^3 dieser Lösung bestehen aus $88\cdot1\text{ g}$ Jodkalium, 61 g Wasser und $79\cdot1\text{ g}$ oder $34\cdot7\%$ Jodsilber.

Eine Löslichkeitscurve von Jodsilber in Jodkaliumlösung verschiedener Concentration und auf 100 g Jodkalium bezogen, gestaltet sich folgendermassen.

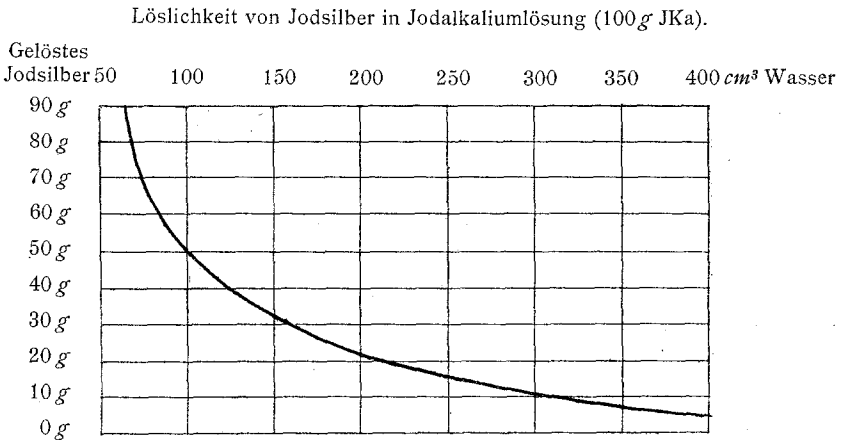


Fig. 4.

Es fällt also auch die Löslichkeit von Jodsilber in Jodkaliumlösung mit zunehmender Verdünnung der letzteren sehr rasch. Da jedoch die absolute Löslichkeit sehr hoch ist, so gehört eine sehr bedeutende Verdünnung dazu, um alles Jodsilber auszufällen. Es ist daher auch nicht zu verwundern, wenn kleine Mengen überschüssigen Jodkaliums in viel Chlornatriumlösung sich auf die Silberlöslichkeit bemerkbar machen, wie bei den sub 4 angeführten Beispielen.

Der Einfluss der Temperatur macht sich auf die Löslichkeit von Jodsilber im Allgemeinen in ähnlicher Weise geltend als bei Brom- und Chlorsilber und dürfte in heiss gesättigter Jodkaliumlösung eine ganz bedeutende sein.

Die Beziehungen der Löslichkeit von Silber in concentrirten Alkalihaloidlösungen lassen sich in folgender Weise übersichtlich zusammenstellen:

| | In Lösung gebracht als | | |
|--|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | Chlorsilber | Bromsilber | Jodsilber |
| 100 g Chlornatrium lösen . . | 485 mg Cl Ag (365 mg Ag) | 480 mg Br Ag (275·7 mg Ag) | 0·95 mg JAg |
| 100 g Bromkalium lösen . . . | | 3010 mg Br Ag (1729 mg Ag) | 525 mg JAg |
| 100 g Jodkalium lösen | | | 89800 mg JAg (41270 mg Ag) |
| 95 g Chlornatrium + 10 g Bromkalium lösen | | 75 mg Br Ag | 1·2 mg Ag |

Es ist hervorzuheben:

1. Löslichkeit von Silber (als Cl Ag etc.) in Chlornatrium-, Brom- und Jodkaliumlösung verhält sich wie 1 : 5 : 100.
2. Löslichkeit von Jodsilber in Chlornatriumlösung, Brom- und Jodkaliumlösung verhält sich wie 1 : 550 : 90000.
3. Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Chlornatriumlösung verhält sich wie 365 : 276 : 1.

Die Differenzen zwischen Chlor und Jod sind daher ausserordentlich hoch, während Brom mehr die Mitte hält.

Auffallend ist ferner, dass Bromsilber in einer Lösung von 95 g Chlornatrium und 10 g Bromkalium bedeutend unlöslicher ist als in jedem dieser Salze allein, und in ähnlicher Weise Jodsilber, welches durch Bromkaliumlösung ziemlich gelöst wird, in einem solchen Gemisch ebenso spurenweise löslich ist als in Chlornatriumlösung allein. Auf letztere Thatsache stützt sich wesentlich die in Folgendem vorgeschlagene Trennungsmethode.

III. Gewichtsanalytische Bestimmung von Jod als Jodsilber.

Wenn man bedenkt, dass häufig nur sehr kleine Mengen von Jod bei Gegenwart von mehr oder weniger Brom und sehr viel Chlor, wie in Soolen, Mutterlaugen u. s. w. zu bestimmen sind, so liegt der Gedanke nahe, die früher besprochene Un-

löslichkeit von Jodsilber in ziemlich concentrirten Chlornatriumlösungen zur quantitativen Abscheidung zu benützen, da die Soolen, Mutterlaugen an sich schon die Bedingungen zur Trennung bieten, indem sie vermöge ihres hohen Gehaltes an Chlornatrium, Brom- und Chlorsilber bis zu einem gewissen Grade gelöst halten, während Jodsilber auch in sehr kleinen Mengen darin je nach dem Concentrationsgrad der Lösung schwer- oder unlöslich ist.

Wegen des hohen Atomgewichtes des Jod ist es für die darauffolgende Brombestimmung von grosser Wichtigkeit, dass selbst die kleinsten Mengen Jod vorher abgeschieden werden.

Da von den bekannten Methoden zur Jodbestimmung die Fällung mittelst Palladiumchlorür am meisten empfohlen wird, so wurden zum Vergleich Fällungen theils als Jodsilber, theils als Palladiumjodür aus einer grossen Menge Chlornatriumlösung ausgeführt.

Hierzu wurde eine 18⁰/₁₀ige Lösung von reinem Chlornatrium dargestellt und pro Liter noch 0·2 g Bromkalium in Lösung gebracht, damit die Lösung überhaupt etwas bromhaltig war.

Zur Fällung als Jodsilber wurde von dieser Lösung 1 l genommen, eine kleine bekannte Menge Jodkalium zugegeben und mit so viel Silbernitratlösung versetzt, als dem Jodkaliumzusatz entsprach, und ausserdem noch ein Überschuss von 100—150 mg Silbernitrat, da 190 mg davon in diesem Falle den Überschuss ausmachen, welcher nicht überschritten werden darf.

Sodann wurde die Lösung in einem geräumigen bedeckten Becherglas zum Sieden erhitzt, bis das ausgeschiedene Jodsilber pulverig geworden war, und auf einer kalten Unterlage 12 Stunden erkalten lassen. Auf diese Weise gelangen auch geringe Mengen von Jodsilber, welche bei Siedehitze gelöst wurden, schliesslich als zarter, gelber Niederschlag auf dem Boden des Becherglases zur Ausscheidung, so dass die blanke Lösung bis auf einen kleinen Rest von dem Niederschlag durch einen Heber getrennt werden kann.

Das Jodsilber wurde sodann filtrirt, erst einmal mit silberfreier Chlornatriumlösung, um zu verhüten, dass durch die

Verdünnung mit Wasser etwas von dem gelösten Silber ausgeschieden würde, sodann mit Wasser weiter ausgewaschen. Das Jodsilber wurde dann vom Filter möglichst in einen geräumigen Porzellantiegel abgespritzt, getrocknet und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Das Filter wurde in einem kleineren, aber mit dem ersteren zusammen gewogenen Porzellantiegel verascht, bis die Masse zu einem kleinen Kuchen zusammengesintert war, und beide Tiegel zusammen gewogen, wobei die Gewichtszunahme reines Jodsilber darstellt. Es wurde keine merkliche Reduction des Jodsilbers durch die Filterkohle beobachtet, jedoch bleibt auf 2 mg Jodsilber 0.1 mg Kohle unverbrannt.

In ähnlicher Weise wurde die Bestimmungsserie mit Palladiumchlorür ausgeführt. Es wurde ebensoviel Lösung genommen, mit den gleichen Mengen Jodkalium versetzt und mit einer Palladiumchlorürlösung (1 : 100) gefällt, und zwar in hinreichender Menge, was an der braunen Färbung der Lösung nach dem Erkalten zu erkennen ist. Beim Erhitzen zeigte sich, dass Palladiumjodür viel löslicher ist als Jodsilber, und nach dem Erkalten trübte sich oft die Lösung überall zugleich und klärte sich durch Absetzen so wenig, dass die ganze Lösung filtrirt werden musste, was als ein ziemlicher Nachtheil dieser Methode anzuführen ist.

Bequemer gestaltet sich jedoch die Behandlung des ausgewaschenen Niederschlages, welcher mitsammt dem Filter verascht werden kann und nur stark geglüht zu werden braucht, um als reines Palladium gewogen werden zu können. Die Resultate waren folgende:

| | JKa in je 1 l 18%iger ClNa-Lösung entsprechend Milligrammen Jod | | | | | |
|------------------------------|---|------|------|------|-----|-------|
| Genommen | 1.27 | 12.7 | 25.4 | 63.5 | 127 | 234 |
| Mit Silber erhalten | 1.3 ¹ | 13.4 | 25.4 | 63.4 | 126 | 233.5 |
| Mit Palladium erhalten | 0.0 | 4.2 | 16.2 | 63.6 | 126 | — |

¹ Mittel aus drei Bestimmungen zu 1.0, 1.3 und 1.7 mg.

Die Resultate zeigen die Überlegenheit der Silbermethode, mit welcher selbst die kleinsten Mengen, wie 1.3 *mg* Jod in 200 *g* Chlornatrium, also circa 1 : 200.000 Chlornatrium oder 1 Jod zu 1,100.000 Lösung richtig bestimmt wurden, während mit Palladiumchlorür gar kein oder zu wenig Jod erhalten wurde. Erst dann, wenn 63.5 *mg* Jod oder mehr auf 200 *g* Chlornatrium, also 1 Jod zu 3000 oder weniger Chlornatrium zu bestimmen sind, wurden auch mit Palladiumchlorür richtige Werthe erhalten.

Die Unlöslichkeit von Jodsilber in einer 21⁰/₁₀igen Chlornatriumlösung übertrifft zum Beispiel diejenige des schwefelsauren Baryts. Denn aus einem Liter etwas schwefelsäurehaltigen Brunnenwassers, zu welchem 5.2 *mg* Chlorbarium gesetzt wurden, konnte nach Erwärmen und tagelangem Stehenlassen kein wägbarer Rückstand erhalten werden.

Es wurden auch ähnliche Vergleichsbestimmungen mit ganz concentrirten Chlornatriumlösungen ausgeführt und folgende Werthe erhalten:

| | JKa entsprechend Jod | | |
|--|----------------------|----------------|----------------|
| | | | |
| Genommen 300 <i>cm</i> ³ concentrirte ClNa-Lösung + | 1.1 <i>mg</i> | 11.5 <i>mg</i> | 46.0 <i>mg</i> |
| Mit Silber erhalten | 0.3 | 11.0 | 46.0 |
| Mit Palladium erhalten | 0.0 | 7.7 | 43.8 |

Auch in diesen Fällen führte die Bestimmung als Jodsilber zu genaueren Resultaten, obwohl sich hier eine geringe Löslichkeit von Jodsilber bemerkbar macht, jedoch auch nur bei Anwesenheit minimaler Mengen der Jodverbindung, während bei grösseren Mengen richtige Werthe erhalten werden, ganz im Einklang mit den Angaben über die Löslichkeit von Jodsilber in concentrirter Chlornatriumlösung. (S. 14.)

Wenn es sich daher um die Bestimmung kleiner Mengen von Jod in Gegenwart von Brom und von sehr viel Chlor handelt, so muss der Bestimmung als Jodsilber gegen diejenige mit Palladiumchlorür der Vorzug gegeben werden.

Andere Methoden.

Wohl wurde die quantitative Bestimmung als Jodsilber schon mehrfach, aber in ganz anderer Weise vorgeschlagen.

So fällt Hager¹ Chlor, Brom und Jod gemeinschaftlich mit Silber und bringt das Chlorsilber durch siedendes Ammoniumsescuicarbonat, das Bromsilber durch Ammoniak in Lösung, während Jodsilber ungelöst bleiben soll. Diese Methode lässt sich in grossen Proportionen unbequem ausführen. Auch ist Bromsilber in Ammoniak nicht so leicht löslich, dass sich grössere Mengen bequem fortschaffen liessen. Kleine Mengen Bromsilber lassen sich allerdings von grösseren Mengen Jodsilber ganz gut durch wiederholtes Behandeln und Lösen mit concentrirter Ammoniaklösung abtrennen, worauf zurückgekommen wird.

Weiter empfiehlt Fuchs, die zu prüfende, jodhaltige Lösung durch eine Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak zu fällen. Diese Methode wurde geprüft und insofern als wenig empfehlenswerth gefunden, da einerseits die Lösung nicht gut erhitzt werden kann, weil sich dann durch Ammoniakverlust Chlor- und Bromsilber leicht ausscheiden, anderseits auch durch Ammoniak fällbare Bestandtheile mit ausgeschieden werden.

F. L. Leed schlägt vor, eine Auflösung von einer bestimmten Menge Chlorsilber in Chlornatriumlösung mit der zu prüfenden jodhaltigen Lösung zu titiren, bis alles Silber ausgefällt ist, also kein Niederschlag von Jodsilber mehr entsteht. Dieser Punkt lässt sich indessen umso schwerer erkennen, je mehr Lösung gebraucht wird, ist daher bei sehr geringen Mengen Jod nicht mehr genau bestimmbar.

Dasselbe gilt auch für andere titrimetrische Methoden, z. B. Titiren mit Chlorwasser² oder Permanganat,³ welche ausserdem noch den Nachtheil haben, dass sie das Jod nicht aus der Flüssigkeit entfernen.

¹ Hager, Zeitschr. für anal. Chemie, 10, 341.

² A. u. F. Dupré, Annal. d. Chem. et Pharm. 94, 365.

³ Pean d. Saint-Gilles, Compt. r., 46. — Reinige, Zeitschr. f. a. Ch., 9, 39. — N. Mc. Culloch, Chem. News, 60, 259.

Die Methoden mit saurem chromsauren Kali auf trockenem Wege, J. Krutwich,¹ und nassem Wege, M. Dechan,² lassen sich gleichfalls nur mit kleinen Mengen der zu prüfenden Substanz oder Lösung ausführen. Ähnlich verhält es sich auch mit den Methoden, welche Jod frei machen und mit Schwefelkohlenstoff extrahiren.³

Zu den letzteren gehört auch die von Fresenius⁴ sehr empfohlene Methode, Jod aus kleineren Flüssigkeitsmengen, durch Zusatz von mit salpetriger Säure gesättigten Schwefelsäurehydrates abzuscheiden, mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren und zu titiren.

Diese Methode wurde noch besonders und absichtlich mit grösseren Flüssigkeitsmengen geprüft und folgende Werthe erhalten:

| | Erhalten |
|---|-----------------------------|
| 500 cm^3 21 $\frac{0}{10}$ ige Chlornatriumlösung + 2·31 mg Jod | |
| (als Jodkalium) = | 0·59 mg J |
| 500 cm^3 21 $\frac{0}{10}$ ige Chlornatriumlösung + 23·1 mg Jod | |
| (als Jodkalium) = | 13·9 mg J |
| 550 cm^3 21 $\frac{0}{10}$ ige Chlornatriumlösung + 23·1 mg Jod | |
| (als Jodkalium) = | 12·7 mg J |
| 150 cm^3 Wasser + 23·1 mg Jod | (als Jodkalium) = 19·4 mg J |
| 150 cm^3 Wasser + 4·6 mg Jod | (als freies Jod) = 4·4 mg J |

Diese Werthe wurden allerdings durch den directen Wirkungswerth einer verdünnten Natriumhyposulfidlösung berechnet, während Fresenius, welcher betont, nach dieser Methode namentlich bei kleinen Mengen Jod richtige Resultate erhalten zu haben, den indirecten Wirkungswerth einer solchen Lösung in Rechnung zieht, welcher dadurch bestimmt wird, dass aus einer Jodkaliumlösung bekannten Gehaltes das Jod freigemacht und mit jener Lösung titirt wird. Danach fielen die Resultate um $\frac{23\cdot1}{19\cdot4}$ höher aus.

¹ J. Krutwich, D. chem. Ges., Bd. 17, 341.

² M. Dechan, Journ. Ch., S. 285, 682.

³ E. H. Cook, Chem. Soc., 19, 2. — P. Lebeau, Compt. r., 110, 520.

⁴ R. Fresenius, Quant. ch. Analyse, I, 482.

Während freies Jod aus Wasser so gut wie richtig bestimmt wurde, fiel die Bestimmung von gebundenem Jod aus Wasser zu niedrig aus, aus Chlornatriumlösung noch niedriger. Je mehr Chlor zu Jod vorhanden ist, desto weniger wird Jod gefunden. Es beruht dies wohl darauf, dass bei viel Chlorsalz auch Chlor in Freiheit gesetzt wird und sich Chlorjod bildet, welches nicht in den Schwefelkohlenstoff gelangt.

Noch ungünstiger beeinflusst Brom das Resultat, so dass bei Anwesenheit einer gewissen Menge Brom schliesslich gar kein Jod gefunden wird. In den folgenden Bestimmungen, welche sehr sorgfältig ausgeführt wurden, sind die Resultate in diesem Sinne ausgefallen.

| | Verbrauchte Natriumhypo- sulfittlösung |
|--|--|
| 300 cm^3 Wasser + 0·02 Jodkalium | = 11·25 cm^3 |
| 300 cm^3 21%ige Chlornatriumlösung + 0·02 Jod- kalium | = 9·80 cm^3 |
| 250 cm^3 concentrirte Chlornatriumlösung + 0·02 Jodkalium | = 5·50 cm^3 |
| 300 cm^3 (94 g ClNa + 12 g BrKa) + 0·02 Jod- kalium | = 0·0 cm^3 |

Es ist somit auch diese Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Jod in viel Chlornatriumlösung, besonders bei Gegenwart von Brom, nicht geeignet, wie sie Fresenius bei Anwendung so grosser Flüssigkeitsmengen auch nicht empfiehlt.

Nach diesen Betrachtungen lässt sich zusammenfassen, dass wenn es sich nicht allein um die Bestimmung, sondern auch gänzliche Entfernung kleiner Mengen gebundenen Jodes aus grossen Mengen gelöster Chlor-, respective Brom- und Chlorverbindungen handelt, die Fällungen als Jodsilber bei sehr kleinen Mengen und als Palladiumjodür bei etwas grösseren Mengen Jod die besten Resultate geben.

Wenn weniger Jod als 1 zu 3000 Chlornatrium vorhanden sind, so muss die Bestimmung als Jodsilber ausgeführt werden, da nach den angeführten Beispielen die Palladiummethode ungenügende Resultate gibt.

Schwankt die Jodmenge zwischen 1—3 zu 3000 Chlornatrium, so ist, obwohl beide Methoden gleichgute Resultate geben, die Silbermethode desshalb noch vorzuziehen, weil Jodsilber sich nach dem Erhitzen besser absetzt, so dass die grosse Menge Lösung nicht filtrirt zu werden braucht, und namentlich dann noch gut anzuwenden, wenn auch nur relativ kleine Mengen Brom, soll heissen nicht mehr als ungefähr 20 Brom zu 3000 Chlornatrium, vorhanden sind. In diesem Falle ist der erlaubte Überschuss an Silbernitrat, damit kein Bromsilber mit ausfalle, ein noch ganz erheblicher und beträgt für 100 g Chlornatrium in concentrirter Lösung, welche 488 mg Bromsilber gelöst halten kann, circa 400 mg Silbernitrat und in 21%iger Lösung 166 mg Silbernitrat.

Letztere Menge reicht allein schon aus, 0·1 g Jod zu fällen, also eine Menge, welche sich zu 100 g Chlornatrium verhält wie 3 : 3000.

Man braucht mit dem erlaubten Überschuss nicht gar so ängstlich zu sein, denn wenn aus irgend einem Grunde, wie z. B. zu hoher Silberzusatz, zu hoher Bromgehalt oder zu starke Verdünnung etwas Bromsilber mit niedergerissen wird, so lässt sich dies leicht durch Behandlung des etwas ausgewaschenen Jodsilberniederschlages mit Ammon constatiren, indem Bromsilber gelöst wird und so auch entfernt werden kann.

Wenn aber der Bromgehalt bedeutend höher ist und sich namentlich dem wiederholt erwähnten ungünstigen Verhältniss, wie 12 Bromkalium zu 94 Chlornatrium, nähert, bei welchem am frühesten Bromsilber ausgeschieden wird und der erlaubte Silberüberschuss daher sehr gering sein würde, ist die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen.

Dass jedoch auch bei diesem erwähnten Verhältniss mit Silbernitrat richtige Resultate erhalten werden, wenn der erlaubte Zusatz an Silbernitrat nicht überschritten wird, zeigt folgende Bestimmungsserie. Jede Fällung wurde aus 500 cm^3 einer Lösung von 116 g Chlornatrium und 15 g Bromkalium und der angegebenen Menge Jod (als Jodkalium) vorgenommen und ausser der zur Jodfällung nöthigen Quantität noch 40 mg Silbernitrat als der erlaubte Überschuss zugegeben. Resultate:

| | Lösung 1. | Lösung 2. | Lösung 3. |
|----------------------------------|--------------|-------------|------------|
| Lösung enthaltend | 152·1 mg Jod | 15·2 mg Jod | 1·5 mg Jod |
| Mit Silber erhalten | 153·0 mg » | 14·9 mg » | 0·2 mg » |
| Mit Palladium erhalten | 152·8 mg » | | |

Es wurden daher hier als Jodsilber auch richtige Werthe erhalten. Da jedoch der erlaubte Silberüberschuss nur sehr gering ist und es daher mehr oder weniger nöthig ist, den Jodgehalt vorher zu wissen, was bei der Fällung mit Palladiumchlorür wegfällt, so empfiehlt deshalb sich bei höherem Bromgehalt die Jodbestimmung als Palladiumchlorür.

Wenn nun ganz unabhängig von der Brommenge mehr als 3 Jod zu 3000 Chlornatrium vorhanden ist, so würde eine geringere Menge Substanz oder Lösung, als ungefähr 100 g Chlornatrium entspricht, zur Bestimmung des Jod zu nehmen sein, daher auch der erlaubte Überschuss entsprechend kleiner werden und deshalb hier gleichfalls die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen sein.

Es ergibt sich folgende Regel. Vorzuziehen ist:

1. Bei 0—3 Jod und 0—20 Brom zu 3000 Chlornatrium die Silbermethode,
2. Bei 0—3 Jod und 20 und mehr Brom zu 3000 Chlornatrium die Palladiummethode, obgleich freilich ganz kleine Jodmengen nicht mehr gefällt worden,
3. Bei 3 und mehr Jod und beliebig Brom zu 3000 Chlornatrium die Palladiummethode.

Um aber über diese Beziehungen zu einander rasch und bequem eine Vorstellung zu gewinnen, erscheinen folgende Vorproben geeignet.

Vorproben.

Um das Verhältniss der Moleküle von Jod+Brom zu Chlor zu ermitteln, wurde schon bei Beschreibung der indirecten Methode eine Vorprobe in Vorschlag gebracht, welche

darauf beruht, aus einem bestimmten Volumen der zu untersuchenden Lösung nur ungefähr den zehnten Theil der Haloide mit Silber auszufällen und den zusammengeballten Niederschlag mit der Färbung von frisch gefälltem Bromsilber zu vergleichen.

Ist diese erste Fällung viel schwächer gefärbt als Bromsilber, so ist auch viel weniger als der zehnte Theil an Molekülen der Jod- + Bromverbindung zur Chlorverbindung vorhanden.

Man versucht dann aus einem neuen Theil der zu untersuchenden Lösung eine kleinere Menge mit Silber auszufällen, vielleicht nur den dreissigsten oder fünfzigsten Theil und die Fällung als sich ballenden Niederschlag zu erhalten. Ist derselbe ähnlich gefärbt als Bromsilber, so ist mit ziemlicher Gewissheit mehr Brom+Jod vorhanden als dem Silberzusatz entspricht. Eine ziemlich hellere Färbung deutet auf das Gegentheil. Man kann auch in zweifelhaften Fällen aus der abgossenen, nicht nothwendig filtrirten Flüssigkeit eine weitere Quantität mit Silber fällen und zum Vergleich heranziehen.

Es erübrigt noch, das Verhältniss von Jod zu Brom+Chlor ungefähr zu bestimmen. Soviel von der Substanz oder Lösung, als $2\frac{1}{2}$ —3 g Chlornatrium, Brom auch als Chlor gerechnet, entspricht, wird auf 10 cm^3 gebracht und in einem Reagensglas von 2 cm Durchmesser mit 5—6 Tropfen einer Palladiumchlorürlösung 1:200 überschichtet und bei mittlerer Tageshelle gegen ein am besten nach Norden gelegenes Fenster gehalten. Sodann wird 1 Secunde lang geschüttelt und, während das Glas ruhig gehalten wird, die Secundenzahl weiter gezählt, bis die rasch dunkelnde Lösung von ausgeschiedenem Palladiumjodür undurchsichtig geworden ist. Dieser Punkt tritt mit ziemlicher Schärfe ein, und umso früher, je mehr Jod zugegen ist. Brom beeinflusst das Resultat nur dann etwas, wenn es in sehr grosser Menge zugegen ist. Es ist nun das Verhältniss von Jod zu Brom+Chlor, beide auf Chlornatrium bezogen, wie 1 Jod zu 1000 Chlornatrium, wenn nach vierter bis fünfter Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt.

1 Jod zu 2000 Chlornatrium, wenn nach zehnter Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt.

1 Jod zu 3000 Chlornatrium, wenn nach fünfzehnter Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt.

1 Jod zu 10.000 Chlornatrium, wenn keine Schwärzung eintritt.

Ausführung der Methode.

Wenn die Vorproben ergeben haben, dass nicht mehr als ungefähr 1 Jod und 6—7 Brom zu 1000 Chlornatrium vorhanden sind, so ist die Jodbestimmung als Jodsilber auszuführen. Man nimmt zu diesem Zwecke eine grössere Menge der zu untersuchenden Substanz oder Lösung, so dass sie beispielsweise 100 g Chlornatrium enthält, bringt sie in concentrirte oder bei minimalen Mengen Jod etwa in 18—20% ige Lösung, erwärmt und setzt so viel einer am besten Zehntel-Normalsilberlösung zu, als sie dem in der Vorprobe gefundenen Jod und etwa der Hälfte des erlaubten Überschusses entspricht, welcher in diesem Falle 400 mg Silbernitrat beträgt. Im Übrigen wird das nach völligem Erkalten abgeschiedene Jodsilber so bestimmt, wie schon beschrieben wurde. Zur Sicherheit prüft man den Niederschlag, nachdem er etwas ausgewaschen wurde, auf Bromsilber, indem man mit concentrirtem Ammon behandelt und letzteres abfiltrirt und mit Salpetersäure neutralisirt, wobei es sich nicht stark trüben darf.

Gegenwart von Sulfaten beeinträchtigen die Methode nicht. Wenn jedoch grössere Mengen leicht löslicher Chloride, wie Calcium- und Magnesiumchlorid zugegen sind, in welchen Chlorsilber im Allgemeinen stärker löslich ist als in Chloralkalien, so ist es besser, die Lösung von Anfang an nicht gar zu concentrirt zu halten.

Die von dem Jodsilber abfiltrirte Lösung wird vorsichtshalber darauf geprüft, ob auch alles Jod ausgefällt ist oder genügend Silber zugesetzt wurde. Wenn sich ein Theil der Lösung durch reichlichen Wasserzusatz trübt, so ist genügend Silber zugesetzt gewesen. Wird nun zu einem anderen Theil noch etwas Silbernitrat gesetzt und klärt sich die Lösung ziemlich beim Umrühren, so wurde nicht zu viel Silber zugesetzt und ist das ausgeschiedene Jodsilber bromfrei. Trübt sich die Lösung aber auffallend, so war sie mit Silber gesättigt und

jedenfalls Bromsilber mit niedergefallen, in welchem Falle das Jodsilber solange mit Ammoniak bei nur mässiger Erwärmung zu behandeln ist, bis sich kein Bromsilber mehr löst.

Zeigte sich aber die Lösung beim Verdünnen mit Wasser als silberfrei oder mindestens silberarm und trübt sie sich mit der für Jodsilber charakteristischen gelben Färbung auf erneuerten Silbernitratzusatz, so war nicht alles Jod gefällt.

Haben aber die Vorproben mehr Brom als 6—7 zu 1000 Chlornatrium oder mehr Jod als 1 und beliebig Brom zu 1000 Chlornatrium ergeben, so wird das Jod bequemer aus einem angemessenen Theil durch Fällung mit Palladiumchlorür bestimmt. Es ist hier desshalb auch anzurathen, die Lösung bis zum Sieden zu erhitzen, weil es zuweilen doch gelingt, dass sich der Niederschlag gut absetzt und dann die Lösung mit dem Heber abgezogen werden kann. Wurde nur ein kleineres Flüssigkeitsquantum zur Bestimmung genommen, so ist dasselbe bequemer ganz zu filtriren und kann vorher die Fällung kalt geschehen. Ein Überschuss des Fällungsmittels ist an der Färbung der Lösung oder des Filtrates bequem zu erkennen. Der gut ausgewaschene Niederschlag kann mit dem schwach feuchten Filter direct zusammen verascht werden. Durch einen starken Brenner oder ein leichtes Gebläse entweicht das Jod und es restirt reines Palladium, von welchem $106 \cdot 2 = 253 \cdot 4$ Jod entsprechen.

Der von dem Jodsilber oder Palladiumjodür abfiltrirten Lösung wird ein gemessener oder gewogener Theil zur Brombestimmung entnommen, dessen Grösse sich nach der in der Vorprobe gefundenen Brommenge richtet.

IV. Trennung von Brom und Chlor.

Früher wurde in der Regel Brom und Chlor gemeinschaftlich mit Silber gefällt und aus dem Niederschlag Brom indirect bestimmt.

Es wurde auch empfohlen, die Bestimmung titrimetrisch in der Art auszuführen, dass Chlorwasser zugesetzt wurde, bis alles Brom in das farblosere Chlorbrom übergegangen sei,

Reinige.¹ Die Erkennung des Farbumschlages erfordert aber grosse Übung und ist relativ nicht mehr durchführbar, sobald relativ kleine Brommengen zu bestimmen sind, also viel Lösung genommen werden muss.

Chlorwasser wurde auch von Figuiér² benützt, in kleinen Mengen zugesetzt und das freie Brom fortgekocht, bis ein erneuerter Chlorwasserzusatz keine Bräunung mehr hervorruft. Jedoch bildet sich dabei durch den Einfluss von Licht und Wärme stets etwas Bromwasserstoff, in anfangs geringer, später aber progressiv steigender Menge, so dass der Bromgehalt umso höher befunden wird, je kleiner die Chlorwasserzusätze sind. Will man durch grössere Zusätze den Fehler verringern, so kann man leicht den Endpunkt der Titration überschreiten.

In letzter Zeit sind mehrere Verfahren directer Trennung von Brom und Chlor bekannt geworden. So benutzt Vortmann³ hiezu Bleisuperoxyd und Essigsäure und entfernt das freie Brom durch Eindunsten. Berglund⁴ führt das auf kaltem Wege durch Kaliumpermanganat und saures schwefelsaures Kali in Freiheit gesetzte Brom mit Hilfe eines Luftstromes in Natronlauge. Weiss⁵ wendet dabei eine Temperatur von 50—60° an und ersetzt das saure schwefelsaure Kali durch schwefelsaures Eisenoxyd. Letzteres wieder ersetzt J. White⁶ durch Aluminiumsulfat und destillirt das freie Brom im Kohlen säurestrom ab und lässt es wie Berglund durch Natronlauge absorbiren. Allen diesen neueren Methoden liegt das gemeinschaftliche Princip zu Grunde, dass sauerstoffreiche Körper und saure Salze wohl Brom, aber nicht Chlor in Freiheit setzen sollen.

Die drei zuletzt erwähnten Methoden wurden geprüft und folgende Werthe erhalten:

In 50 *cm*³ Lösung von 1 g Chlornatrium und 118·8 Bromkalium = 187·5 *mg* Bromsilber.

¹ Reinige, Annal. d. Chem. u. Pharm., 115, 140.

² Figuiér, Annal. d. Chem. u. Pharm., 33, 303.

³ G. Vortmann, Zeitschr. f. anal. Chem., 93, 80.

⁴ Berglund, Zeitschr. f. anal. Chem., 24, 184.

⁵ G. Weiss, Repert. anal. Chem., 5, 238.

⁶ J. White, Chem. News, 57, 233.

1. Mit Permanganat und schwefelsaurem Eisenoxyd = $192\cdot4\text{ mg}$ Silberniederschlag, enthaltend $186\cdot5\text{ mg}$ Brom- und $5\cdot4\text{ mg}$ Chlorsilber.

2. Mit Permanganat und schwefelsaurem Kali = $190\cdot1\text{ mg}$ Silberniederschlag, enthaltend 186 mg Brom- und $4\cdot1\text{ mg}$ Chlorsilber.

3. Mit Permanganat und Aluminiumsulfat = $185\cdot0\text{ mg}$ Silberniederschlag, enthaltend $187\cdot5\text{ mg}$ Brom- und $0\cdot0\text{ mg}$ Chlorsilber.

Das richtige Resultat würde sein = $187\cdot5\text{ mg}$ Silberniederschlag, enthaltend $187\cdot5\text{ mg}$ Brom- und $0\cdot0\text{ mg}$ Chlorsilber.

Es wurde daher mit schwefelsaurem Eisenoxyd und saurem schwefelsauren Kali das Brom nicht ganz, aber annähernd wieder erhalten, aber zugleich mit einer nicht unerheblichen Menge Chlor. Es ist bei dem Berglund'schen Verfahren ausserdem noch die Beendigung der Operation schwer zu erkennen, denn die von Berglund empfohlene Ammoniakprobe ist insofern nicht ganz scharf, als später, nachdem das Brom durch einen Luftstrom vollständig entfernt worden ist, stets geringe Mengen Chlor mit fortgerissen werden, welche mit Ammoniak auch Nebel bilden.

Mit Aluminiumsulfat wurde noch eine Spur weniger Brom wieder erhalten, jedoch erwies sich dasselbe als ganz chlorfrei und ist deshalb diese, die White'sche Methode die beachtenswertheste. Es wurde in diesem Falle nur um $1\cdot5\%$ zu wenig Brom erhalten. White selbst behauptet noch viel weniger, stets nur fünf Achtel der ganzen Brommenge erhalten zu haben. Er gibt auch ferner an, dass er nur so lange destillirt, als »braune« Dämpfe erscheinen und ist dies höchstwahrscheinlich der Grund, wesshalb er so wenig Brom erhielt.¹

Es fiel nämlich bei den Destillationen stets auf, dass ein heisses Gemisch von Wasserdampf und Bromdampf nur im Anfang der Destillation braun gefärbt, später aber farblos ist, trotzdem die Dämpfe noch bromhaltig sind, da das condensirte Destillat noch sehr deutlich gefärbt ist. Dies ist wahrscheinlich

¹ White meint sogar, dass nur Brom und nicht etwa vorhandenes Jod frei wird, was sehr unwahrscheinlich klingt und sich auch nicht befestigte.

White entgangen, da er die Dämpfe direct in Natronlauge leitete.

Diese Farblosigkeit eines Gemisches heisser Wasser- und Bromdämpfe glaubt Verfasser so erklären zu können, dass bei höherer Temperatur Zersetzung eintritt, wahrscheinlich unter Bildung von Bromwasserstoff und unterbromiger Säure



und beim Erkalten wieder der umgekehrte Process stattfindet. Es ist sehr auffallend, wie der Dampf da, wo er condensirt wird, einen intensiv braun gefärbten Kern darstellt, während er zuvor durch eine über 16 *cm* langen Schicht betrachtet gar nicht gefärbt erschien.

Die Erklärung dieser Erscheinung entspricht auch der Thatsache, dass, solange nicht genügend Wasserdampf vorhanden ist, wie im Anfang der Destillation, bei welcher hauptsächlich Bromdampf entweicht, das Gasgemisch sehr gefärbt ist. Sobald aber zur Zersetzung hinreichend Wasserdampf vorhanden ist, tritt Entfärbung ein, obwohl die Hälfte oder mindestens ein Drittel der gesammten Brommenge noch nicht abdestillirt ist und das condensirte Destillat noch stark gefärbt scheint.

Und zwar hält die Färbung des Destillates, obwohl Permanganat und Aluminiumsulfat reichlich im Überschuss vorhanden sind, in der Regel noch an, bis die Flüssigkeit schon sehr eingekocht ist, und wird meist noch etwas Brom zurückgehalten, so dass man um 1—2% zu wenig erhält.

Ist sehr viel Chlor anwesend, so gelingt es leichter, alles Brom abzudestilliren. Dasselbe ist jedoch dann nicht mehr so rein, es geht je nach der Menge der vorhandenen Chlorverbindungen mehr oder weniger Chlor mit über, aber immer relativ weniger, als wenn mit Permanganat und schwefelsaurem Eisenoxyd, saurem schwefelsauren Kali oder verdünnter Schwefelsäure destillirt wird. So wurden zum Vergleich Destillationen von 118.8 *mg* Bromkalium aus je einem Liter einer 20%igen Chlornatriumlösung ausgeführt und neben der überall richtig wieder erhaltenen Brommenge folgende Chlorbeträge erhalten:

| | Chlor |
|---|----------|
| 1. mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure | = 927 mg |
| 2. » » » saurem schwefelsaurem Kali | = 673 » |
| 3. » » » Aluminiumsulfat | = 460 » |

Obwohl in allen drei Fällen sehr bedeutende Chlorquantitäten mit übergegangen waren, so wurde doch das Brom neben relativ am wenigsten Chlor mittelst Aluminiumsulfat überdestillirt.

Aus grossen Flüssigkeitsmengen wird überhaupt nur dann alles Brom erhalten, wenn auch Chlor mit übergeht, welches gleichsam die letzten Bromreste mit fortspült. Wahrscheinlich halten auch die Verbindungsstücke, wie Kork und Kautschuk, etwas Brom zurück, welches durch das nachfolgende Chlor wieder frei wird.

Obwohl unter den drei zuletzt erwähnten Methoden diejenige mit Aluminiumsulfat die relativ besten Resultate aufweist, so ist dieselbe in der von White beschriebenen Ausführung doch nicht recht geeignet zu einer sehr genauen Brom- und Chlortrennung, da stets ein Rest von Brom in der Lösung zurückgehalten wird.

Wird jedoch das Verfahren in der weiter beschriebenen Weise abgeändert, so gelingt die Trennung recht gut, wenn in der zu prüfenden Lösung nicht weniger als 1 Theil Brom zu 10 Theilen Chlor vorhanden sind.

Die Destillation wird zweckmässig, um Kork und Kautschuk zu vermeiden, in einem ganz aus Glas angefertigten Apparate, Fig. 1, ausgeführt. Dazu sind ineinandergeschliffene Verbindungsstücke zu wenig dauerhaft, werden auch oft während heftigen Pochens der siedenden Lösung sonst locker und undicht.

Jedoch eignen sich mit einem Tubus versehene Retorten von 200—300 cm^3 Inhalt sehr gut, wenn sie in der abgebildeten Weise verändert wurden.

In den Tubus wird die Zuflussröhre *a* eingeschliffen, welche durch einen gleichfalls eingeschliffenen langen Glasstab verschlossen werden kann.

Das Ende der Retorte *b* wird zu einer $2\frac{1}{2}$ —3 mm dicken Röhre ausgezogen und diese zu einem Schlangenkühler mit

4 bis 5 Windungen umgebogen, dessen etwa fingerlanges Ende dann weiter ungefähr 1.5 mm dick ausgezogen und derart wieder auf- und abgebogen wird, wie die Figur zeigt.

Obwohl die Wandung der Kühlröhre sehr dünn ist, so ist sie doch für den Gebrauch sehr dauerhaft und lässt sich sehr bequem in den höchst einfachen Kühlapparat *c* einsetzen.

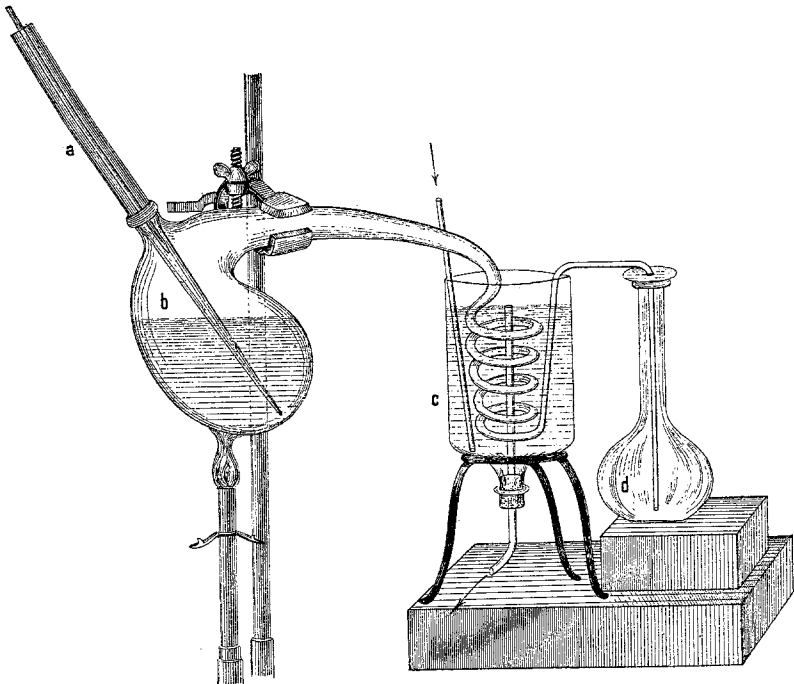


Fig. 5. Ausführung der Bromdestillation.

Ein solcher Destillationsapparat entbehrt aller Verbindungen und ist, vorausgesetzt, dass die Tubusröhre gut eingeschliffen ist, vollständig dicht. Da Kautschuk- und Korkdichtungen gänzlich entfallen, so eignet sich der Apparat für eine ganze Reihe von Destillationen, bei welchen Kork und Kautschuk angegriffen werden, oder sonst lästig sind, wie Destillation von schwefliger Säure, salpetriger und Salpetersäure, Schwefelsäure, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chlor u. s. w. Auch der Kühler ist sehr einfacher Construction.

Sollte die Kühlröhre brechen, was nur durch einen unvorsichtigen Stoss geschehen würde, so kann sie aus dem noch nicht ausgezogenen Ende der Retorte ein- oder mehrere Male erneuert werden.

Da die sonst nöthigen Dichteprüfungen bei diesem Apparat entfallen, so lässt sich mit demselben eine Destillation viel schneller ausführen, als mit einem Kolben. Ein Zurücksteigen des Destillates findet nicht statt, da die Kühlrohre zu Anfang sehr weit sind.

Während White Natronlauge als Absorbtionsflüssigkeit nimmt, dienen hier einige Tropfen verdünnter Ammoniaklösung für denselben Zweck und werden in den circa 150--200 cm^3 fassenden Kolben *d* gebracht, so dass das Ende der Kühlröhre in die Absorbtionsflüssigkeit taucht.

Während ferner White die Permanganat- und Aluminiumsulfatlösung zusammen der zu prüfenden Flüssigkeit beimischt und sodann im Kohlensäurestrom destillirt, wird hier zu Anfang nur Aluminiumsulfat beigegeben, darauf zum Sieden erhitzt und so lang destillirt, bis alle Luft ausgetrieben ist und darauf erst durch die Zuflussröhre ein Theil der Permanganatlösung zufließen lassen.

Sofort färbt sich dann das Destillat braun und gelangt so das Brom nur in wässriger Lösung und nicht mit Luft gemischt in die Absorbtionsflüssigkeit.

Mit Luft gemischt würden sich Bromammoniumnebel bilden, welche nur langsam absorbirt werden, was vermieden werden sollte.

Sobald das Destillat sich heller färbt, lässt man wieder etwas Permanganatlösung zufließen, destillirt weiter bis das Destillat wieder heller wird und so fort, bis auf einen weiteren Zusatz von Permanganatlösung das Destillat nicht mehr sichtlich dunkler wird. Es ist dann genügend Permanganat zugegen, um auch den Rest von Brom frei zu machen, welcher aber, wie schon erwähnt, schwierig ganz abzudestilliren ist.

Lässt man aber jetzt, gleichfalls durch die Zuflussröhre, eine geringe Menge sehr verdünnter Schwefelsäure zufließen, so erscheint in der Regel das Destillat nochmals dunkler und

destillirt dann das restirende Brom rasch und vollständig ab, so dass das Destillat bald völlig farblos erscheint.

Diese plötzliche Entfärbung des Destillates ist an den Windungen des Schlangenkühlers bei Tageslicht und weissem Hintergrunde sehr gut zu constatiren, und sobald sie auftritt, unterbricht man die Destillation, indem man den Tubus öffnet, worauf sich die Kühlröhre von selbst entleert.

In der Vorlage liegt das leichtere Ammoniak noch auf dem schwereren Bromwasser, und durch allmähliches Mischen und, wenn dabei keine Entfärbung eintritt, vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder anderenfalls von verdünnter Schwefelsäure kann man den Punkt der Neutralisation sehr genau treffen.

Es wird nämlich beim Vermischen von Bromwasser mit Ammoniak wesentlich Bromammonium gebildet, daneben aber eine geringe Menge Ammoniumhypobromit.

Schoenbein,¹ der diesen Gegenstand näher untersuchte, glaubt, dass bei Einwirkung von Bromwasser auf wässriges Ammon primär Bromammonium und unterbromigsäures Ammon gebildet wird und letzteres secundär bald grösstentheils in Stickstoff und Bromammonium zerfällt.



Auch Chlorat und Chlorstickstoff fasst er als secundäre Zersetzungsproducte von unterchlorigsäurem Ammon auf. Die entsprechenden Bromverbindungen bilden sich beim Einwirken von Bromwasser auf verdünntes Ammon nicht, jedoch restirt ein kleiner Rest von unzersetztem Ammoniumhypobromit in der ammoniakalisch gehaltenen Flüssigkeit, welcher beim Ansäuern Brom abscheidet, wodurch die Lösung bräunlich gefärbt wird. Auf Ammoniakzusatz tritt dann wieder Rückbildung und Entfärbung ein, so dass sich die Lösung auch ohne Anwendung von Lackmuspapier sehr genau neutralisiren lässt.

Die Lösung enthält dann immer noch einen kleinen Rest von unterbromiger Säure, welcher, wie auch Schoenbein ganz richtig angibt, durch längeres Stehen oder Erwärmen auf 60° schliesslich auch noch zerfällt und die Lösung die Eigenschaft, »Indigo zu entfärben und Jodstärke zu bläuen«, ganz verliert.

¹ Schoenbein, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 84, S.385.

Aber auch dann, wenn man die neutrale Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbernitrat versetzt und entweder titirt oder als Bromsilber wiegt, erhält man den vollen Bromgehalt. Da aber unterbromigsaures Silber löslich ist, so scheint eben der Rest an unterbromiger Säure in Gegenwart von Silber unter Bromsilberbildung bald vollständig zu zerfallen, oder aber der Rest stellt einen so geringen Betrag dar, dass der Ausfall bei der Bromsilberbestimmung zu gering ist, um das Resultat auffällig zu beeinflussen.

Es wurde einmal der Rest an unterbromiger Säure, welcher beim Vermischen von Bromwasser und verdünntem Ammon bis zum Neutralisationspunkt verbleibt, bestimmt und gefunden, dass nur 0.1% der ganzen Brommenge als unterbromige Säure noch vorhanden war. Dies wird natürlich das Resultat einer Bestimmung von circa 100 mg Brom nicht beeinflussen.

Es wurde daher wässriges Ammon als Absorptionsflüssigkeit vorgezogen, denn erstens braucht das unterbromigsaure Salz nicht erst in Bromsalz umgewandelt zu werden, ferner geben sich selbst Spuren von unabsorbirtem Brom als Bromammoniumnebel kund, und schliesslich brauchen auch keine fixen Alkalien ausgewaschen zu werden, wenn man das Brom als Bromsilber wiegen will.

Um einen Verlust an unabsorbirtem Brom oder Bromammonium vorzubeugen, wurde die Destillation so eingerichtet, dass das Brom nur in wässriger Lösung, welcher allerdings, was aber ohne Nachtheil ist, zuweilen im Anfang der Destillation auch Tröpfchen von reinem Brom beigemischt sein können, in die Absorptionsflüssigkeit gelangt. Da jedoch kleine Luftbläschen nicht ganz zu vermeiden sind, so ist der Absorptionskolben etwas langhalsig und nicht zu klein zu wählen, auch das Innere der Glaswandung etwas feucht zu halten, wodurch die etwa auftretenden Bromammoniumnebel etwas langsam, aber vollständig absorbirt werden.

Nach beendeter Destillation kann die Neutralisation in dem Kolben direct vorgenommen werden, ebenso die Bestimmung durch Titiren mit Silberlösung.

Es ist hiebei zu bemerken, dass gegen Ende der Operation gut zu schütteln ist, da sich beim blossen Schwenken des

Kolbens oder Becherglases leicht eine Kugel von zusammengeballtem Brom- (resp. Chlor-)silber bilden kann, welche noch unzersetzte Brom- (oder Chlor-)verbindung einschliesst.

Ist viel Brom zugegen, so kann man zu einer etwa vorhandenen Marke auffallen und einen abgemessenen Theil zur Bestimmung nehmen. Wenn man das gefällte Bromsilber wiegt, so fällt die Bestimmung etwas genauer aus.

Das so erhaltene Brom ist ganz rein, chlorfrei, so lange in der zu prüfenden Lösung nicht weniger Brom als 1 : 10 Chlor vorhanden war, und der Grund, aus welchem schliesslich mit etwas verdünnter Schwefelsäure kein Chlor mit übergeht, ist wohl darin zu suchen, dass aus einer sehr verdünnten Lösung einer bromhaltigen Chlorverbindung mit Permanganat und sehr verdünnter Schwefelsäure das Brom relativ viel leichter als Chlor frei gemacht wird, so dass, nachdem die Bromreste überdestillirt sind, ein sehr verdünntes Chlorwasser folgt und die so unvermeidlich mit in die Vorlage gelangte Menge Chlor analytisch nicht nachweisbar ist.

Sobald aber die zu prüfende Lösung mehr Chlor enthält, als in der erwähnten Proportion, so wird auch je nachdem mehr oder weniger Chlor mit übergerissen. Es empfiehlt sich dann auch, etwas länger zu destilliren, so dass auch das farblose Destillat theilweise in die Vorlage gelangt, und zwar um so länger, je mehr Chlor zu Brom vorhanden war.

In der so erhaltenen Lösung von Bromammonium neben etwas Chlorammonium wird das Brom am einfachsten und schnellsten durch eine erneute Trennung in der angegebenen Weise und durch Titiren bestimmt. Ein geringer Verlust von 0·2 bis 0·3% erscheint dabei unvermeidlich, hingegen ist das so erhaltene Brom ganz rein.

Etwas genauer fällt in einer solchen Lösung eine indirecte Bestimmung aus, welche darin besteht, dass man aus der stark verdünnten Lösung das Brom neben einem Theil des Chlors mit einer bekannten Menge Silbernitrat ausfällt und den Niederschlag möglichst genau wiegt. Auch dann, wenn aus grossen Flüssigkeitsmengen wenige Milligramme Brom neben der hundertfachen Menge Chlor abdestillirt wurden, erhält man so noch richtige Werthe, wenn der vierte Theil des Chlors mitgefällt wird.

Das Filtriren, Auswaschen, Wiegen etc. aber bleibt immerhin umständlicher, als eine nochmalige Trennungsdestillation und Titiren.

V. Schluss.

In der vorliegenden Abhandlung wurde zuerst eine vereinfachte indirecte Methode beschrieben, welche eine quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, wenn keines derselben in zu geringer Menge zugegen ist, mit nur zwei Wägungen ermöglicht.

Ferner behandelt die Arbeit die Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen von Alkalihaloiden, insbesondere von Chlornatrium. Es wurde gezeigt, dass bei den Siedepunkten solcher Lösungen im Allgemeinen 4—5mal so viel Chlor-, Brom- und Jodsilber löslich sind, als bei gewöhnlicher Temperatur und ferner von wesentlichem Einfluss auf die Löslichkeit dieser Silberverbindungen noch die Concentration der Alkalihaloidlösungen ist, da letztere in einer Verdünnung von 1 : 10 (Chlornatrium) bis 1 : 100 (Jodkalium) kaum nachweisbare Mengen der entsprechenden Silberverbindungen noch zu lösen vermögen. Im Allgemeinen zeigten sich die Differenzen zwischen Chlor und Jod sowohl in Bezug auf die Löslichkeit von Chlor- und Jodsilber, wie auch in Bezug auf das Löslichkeitsvermögen von Chlor- und Jodalkalien auf Silbernitrat, Chlorsilber etc. sehr gross, während Brom die Mitte hält. So lösen z. B. 100 g Chlornatrium (auch Chlorkalium) in etwa 20% iger Lösung kaum nachweisbare Mengen Jodsilber, dagegen 100 g Jodkalium in concentrirter Lösung gegen 90 g Jodsilber und in bei Siedepunkt gesättigter Lösung muthmasslich die 4—5 fache Menge oder noch mehr.

Es wurde auch darauf hingewiesen, dass Mischungen von Chlor- und Bromalkalilösungen in besonderen Verhältnissen weniger Silbernitrat lösen, als jedes dieser Salze allein, was in geringerem Grade für Brom- und Jodalkalien auch gilt.

Ferner wurde Chlorsilber mit Chlornatrium in dem Verhältniss von 1 : 20 zusammen krystallisirt erhalten, was mit Chlorkalium und Chlorammonium nicht gelang.

Es wurde dann empfohlen, dass, wenn nicht mehr Jod als ungefähr 1 : 6—7 Brom : 1000 Chlornatrium vorhanden sind, die quantitative Bestimmung des Jod als Jodsilber auszuführen, bei mehr Brom oder aber mehr Jod und beliebig viel Brom die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen ist.

Zur Trennung von Brom und Chlor wurde eine Destillation mit Permanganat und dem von White für diesen Zweck zuerst empfohlenen Aluminiumsulfat als die beste Methode befunden, wenn man einen ganz aus Glas gefertigten Apparat anwendet, das freie Brom nur mit Wasserdämpfen destillirt, dabei einen hartnäckig zurückbleibenden Bromrest durch Zusatz sehr verdünnter Schwefelsäure noch frei macht und alles Brom in verdünntem Ammon absorbirt.
