

# Über die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsäure Salze und ein Verfahren zur Bestimmung der beiden Halogene neben einander

von

Dr. Fritz Blau.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Bekanntlich wird jede chemische Reaction begrenzt, d. h. an ihrem vollständigen Verlauf behindert durch eine zweite, genau entgegengesetzte.

Wo wir von vollständig verlaufenden Reactionen sprechen, wollen wir nichts Anderes aussagen, als dass die Geschwindigkeit derselben um so vieles grösser ist als die der entgegengesetzt verlaufenden Reaction, dass der entstehende Gleichgewichtszustand für unsere Mittel der Beobachtung vom idealen Endzustande nicht zu unterscheiden ist.

Zu den in diesem Sinne vollständig verlaufenden Reactionen gehört die Einwirkung von Chlor auf Bromwasserstoff und dessen Salze nicht, vielmehr ist die entgegengesetzte, die Verdrängung des Chlor aus seinen Metallverbindungen, nicht nur qualitativ nachweisbar, sondern auch quantitativ bestimmbar.

Über diesen Gegenstand wurde von Potilitzin<sup>1</sup> und von Berthelot,<sup>2</sup> ausserdem von Humpidge<sup>3</sup> und Rathke<sup>4</sup> publicirt.

<sup>1</sup> Siehe Jahresb. für 1879, S. 29; Jahresb. für 1881, S. 152; Jahresb. für 1882, S. 12; B. d. d. ch. G. 1884, S. 1308.

<sup>2</sup> C. r. XC, p. 893; XCIV, p. 1619; C, p. 761.

<sup>3</sup> B. d. d. ch. G. 1884, S. 1838.

<sup>4</sup> B. d. d. ch. G. 1884, S. 1445.

Wenn trotz dieser Untersuchungen, die zum Theil sehr ausgedehnt sind, dieser Gegenstand sich noch im tiefen Dunkel befindet, so liegt dies zum Theil daran, dass die Versuche unter Bedingungen stattfanden, die exacte Resultate von vornherein beinahe ausschliessen.

Potilitzin liess dampfförmiges Brom auf feste Chloride bei möglichstem (übrigens kaum zu vermeidenden) Ausschluss von Wasser meist bei höherer Temperatur wirken.

Er kommt hiebei zu einem scheinbaren Gesetz, nach dem die Menge des aus verschiedenen Chloriden verdrängten Chlors *ceteris paribus* dem Atomgewicht der Metalle direct und dem Quadrate ihrer Valenzzahlen umgekehrt proportional ist.

Schon Rathke<sup>1</sup> hält es für Zufall, dass die von Potilitzin gefundenen Werthe dieser Gelegenheit geben, ein derartiges Gesetz zu formuliren, und verweist sehr richtig darauf, dass der verschiedene Grad der Feinheit der Vertheilung der festen Chloride an und für sich schon exacte Zahlen nicht erwarten lässt.

Die Versuchsanordnung ist bei Potilitzin die, dass die Substanz sich in der Mitte eines Zweischenkel-Rohres befindet, so dass bei abwechselndem Erwärmen und Abkühlen der Schenkel das in denselben befindliche Brom dampfförmig über die Substanz streicht.

Potilitzin verwendet wechselnde Mengen Brom und lässt verschieden lange Zeiten einwirken.

Nach Beendigung des Versuches wird das gebildete Gemisch von Chlor- und Brommetall gewogen und daraus indirect das aufgenommene Brom berechnet.

Gegen diese Versuchsanordnung lässt sich nun, von Rathke's Einwänden ganz abgesehen, noch so viel sagen, dass ich mich hier auf das Wesentlichste beschränken muss.

Sobald ein Bruchtheil des Chlors durch Brom ersetzt ist, wird das Brom entsprechend chlorhaltig, und Gleichgewicht tritt schliesslich ein, wenn in gleichen Zeiten das in Freiheit gesetzte Chlor auf das gebildete Brommetall reagirend eine

---

<sup>1</sup> L. c.

gleich grosse Umsetzung bewirkt, wie das noch vorhandene Brom, auf das übrig gebliebene Chlormetall reagirend.

Damit dieser Gleichgewichtszustand erreicht werden kann, ist es nöthig, dass Chlor und Brom in demselben Verhältniss, in dem sie vorhanden sind, mit dem Halogenmetall in Berührung kommen.

Sie müssen also in diesem Verhältniss im Dampfraum vorhanden sein.

Dies ist aber leider nicht der Fall, denn naturgemäss wird sich das flüchtigere Chlor (respective Chlorbrom) zu Beginn jeder Destillation vorwiegend im Dampfraum befinden, das Brom hingegen mit einem relativ geringeren Theil des Chlors in dem Schenkel, aus dem eben destillirt wird.

Diese Verhältnisse werden sich während jeder Destillation in ganz und gar uncontrolirbarer Weise ändern, und es mag vorkommen, dass gegen Schluss einer Destillation im Dampfraum nur Brom vorhanden ist, besonders dann, wenn der Schenkel, in dem die entwickelten Dämpfe condensirt werden, stark gekühlt wird.

Nur nebenbei erwähnt Potilitzin, dass in wässriger Lösung überschüssiges Brom auf gelöste Chloride bei gewöhnlicher Temperatur keine oder nur eine ganz minimale Wirkung habe.

Während Potilitzin durch seine Versuche zeigen wollte, dass Berthelot's allgemeines »Princip der grössten Arbeitsleistung« nicht stichhältig sei, sind Berthelot's Versuche unternommen, um die Giltigkeit seines Satzes auch für diese Verhältnisse zu erweisen.

Während Berthelot früher die Möglichkeit des Zersetzwerdens eines Chlorids durch Brom ganz geleugnet hatte, kommt er in den beiden späteren Abhandlungen l. c. zu dem Resultat, dass allerdings eine Verdrängung des Chlors durch Brom stattfindet; dieselbe ist aber bei gewöhnlicher Temperatur minimal und, da die Reaction Wärme verbraucht, nur möglich durch den gleichzeitigen Verlauf von exothermischen Reactionen, welche sind: Bildung von Superbromiden und Bildung von Chlorbrom, so dass die Summe aller Wärmetönungen doch eine positive Grösse ist.

Berthelot bringt Brom in eine wässrige Lösung von Salzsäure, Baryumchlorid, Strontiumchlorid, sowie zu einer Chlorsilber-Suspension.

Nach längerem Digeriren treibt er das gelöste Halogen durch einen Luftstrom vollständig aus und findet dann im Rückstand kleine Mengen Brom als Bromwasserstoff, respective Brommetall vor, während eine äquivalente Menge Chlor entwichen ist.

Er bestimmt im Rückstand auf indirectem Wege das Brom, indem er mit Silbernitrat fällt und das getrocknete und gewogene Gemisch von Chlorsilber mit etwas Bromsilber im Chlorstrom erhitzt.

Ebenso bestimmt er in dem durch den Luftstrom ausgetriebenen Gemisch von Brom mit geringen Mengen Chlor letztere auf indirectem Wege.

Die hiebei auftretenden Gewichts-differenzen betragen meist nur Bruchtheile eines Milligramms, und die daraus berechneten Quantitäten können natürlich nur als ganz approximative Schätzungen gelten, umsomehr als Berthelot selbst zeigt, dass die Verdrängung der letzten Reste Brom aus erhitztem Bromsilber durch einen Chlorstrom sehr unvollständig ist, selbst nach mehreren Stunden.

Berthelot genügt diese ungenauen Werthe für seinen Zweck, da es ihm nur darum zu thun war, zu erweisen, dass die durch den partiellen Ersatz von Chlor durch Brom bewirkte negative Wärmetönung eine sehr kleine Grösse habe, so dass trotzdem die Einwirkung von Brom auf Chloride im Ganzen ein exothermischer Process ist; denn die erwähnte Grösse ist weit kleiner als die zur Hilfe herangezogene Bildungswärme von Additionsproducten des Broms zu den Chloriden (z. B.  $\text{HCl} \cdot \text{Br}_2$ ).

---

So ungenau die Mengen des durch Brom ersetzten Chlor auch bestimmt wurden, will ich hier doch den Versuch machen, aus den von Berthelot herrührenden Daten die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen die Glieder der Substanzpaare  $\text{MeCl}$ ,  $\text{Br}$  und  $\text{MeBr}$ ,  $\text{Cl}$  auf einander wirken, zu berechnen.

Es kann natürlich die gewünschte Constante aus diesen Angaben nur ganz ungefähr, der Grössenordnung nach, bestimmt werden.

Zur Berechnung der relativen Reactionsgeschwindigkeiten oder des Verhältnisses der Affinitätsconstanten  $k^2$  dient die bekannte Formel  $k^2 = \frac{(A-C)(B-C)}{C^2}$ , wenn die ursprüngliche Anzahl der Äquivalente von Chlorid mit  $A$ , von Brom mit  $B$  und die Zahl der durch Umsetzung entstandenen Äquivalente von Bromid und Chlor, welche ja gleich gross ist, mit  $C$  bezeichnet wird.

Es sei hier erinnert, dass es usuell ist, diese Constante mit  $k^2$  zu bezeichnen.

$k$  drückt dann das Verhältniss der im Gleichgewichtszustande befindlichen Stoffmengen aus, wenn gleiche Äquivalente von  $A$  und  $B$  auf einander zur Einwirkung kamen.

Die erforderlichen, der dritten citirten Abhandlung Berthelot's entnommenen Daten sind folgende:

1. Bei gewöhnlicher Temperatur lösten 100  $cm^3$  wässrige Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.153, das sind 35.743 g oder 979.2 Milligramm-Äquivalente, 40.1 g oder 501.2 Milligramm-Äquivalente Brom.

Nach Austreibung desselben wurde durch Erhitzen von 1.7407 g aus dem Rückstande, von dem ein Theil mit Silbernitrat gefällt wurde, gewonnenen bromsilberhaltigen Chlorsilbers im Chlorstrom eine Gewichtsabnahme von 1.5 mg bewirkt.

Darnach enthielt ein Äquivalent Chlorsilber eine Beimengung von 0.0028 Äquivalenten Bromsilber.

Im Ganzen waren 2.749 Äquivalente Bromwasserstoff und natürlich ebenso viele Äquivalente freies Chlor entstanden.

Bezeichnet man die Anzahl der Äquivalente von Chlorwasserstoff mit  $A$ , die von Brom mit  $B$ , die von Chlor und die gleich grosse von Bromwasserstoff mit  $C$ , so herrscht Gleichgewicht, wenn

$$\frac{(A-C)(B-C)}{C^2} = k^2.$$

Hieraus berechnet sich die Constante  $k^2 = 64360$ .

2. In gleicher Weise berechnet sich  $k^2$  für die Einwirkung von Brom auf eine verdünnte Salzsäurelösung nach Berthelot's Angaben

$$k^2 = 5500.$$

3. Für die Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Chlorbaryum

$$k^2 = 25610.$$

4. Für die Einwirkung von Brom auf eine Chlorstrontiumlösung

$$k^2 = 18110.$$

5. Für die Einwirkung von Brom auf eine Suspension von Chlorsilber in Wasser

$$k^2 = 16700.$$

So wenig diese Zahlen unter einander stimmen, so sind sie doch nicht von verschiedener Grössenordnung.

Umso auffallender ist es, dass nach Humpidge l. c. Brom aus in Wasser suspendirtem Chlorsilber sehr bedeutende Mengen Chlor verdrängt.

Humpidge gibt an, dass ein Äquivalent Brom aus einem Äquivalent Chlorsilber bei  $11\cdot9^\circ$  nicht weniger als  $0\cdot1015$  und bei  $44\cdot4^\circ$  sogar  $0\cdot1453$  Äquivalente Chlor austrieb.

Während sich aus Berthelot's Angaben  $k^2 = 16700$  berechnet, ergeben die Daten Humpidge's  $k^2 = 78\cdot36$ , respective bei  $44\cdot4^\circ$  sogar  $= 34\cdot6$ .

Die Erklärung für diese ganz divergirenden Zahlen ist gegeben durch die vollständige Unzuverlässigkeit der indirecten Bestimmung von Chlor und Brom, wenn ein Bestandtheil colossal überwiegt, ferner vielleicht dadurch, dass bei der Entfernung des chlorhaltigen Broms durch den Luftstrom nicht Rücksicht darauf genommen wurde, dass hiebei möglicherweise das Chlor und Brom nicht im Verhältniss ihrer Anwesenheit entfernt wurden, sondern fractionirt, so dass das Gleichgewicht beständig gestört wurde.

Es ist klar, dass, sobald das Verhältniss der Halogene verändert wird, die Substanzen  $\text{BrMe}$ ,  $\text{Cl}$  und  $\text{ClMe}$ ,  $\text{Br}$  sich neuerdings ins Gleichgewicht setzen werden.

Meine eigenen — bisher wenig zahlreichen — Versuche (genauer untersuchte ich bis jetzt nur die Einwirkung von Brom auf concentrirte Chlornatriumlösung) sind von diesen Fehlern so weit frei, als dies nur irgend erreichbar erscheint.

Ich war einerseits in der Lage, durch Benutzung eines Verfahrens, das ich durch Umgestaltung der bisher weitaus besten Methode zur Bestimmung von Brom und Chlor neben einander, nämlich der Berglund'schen<sup>1</sup> ausarbeitete, ausserordentlich genaue analytische Daten zu beschaffen.

Andererseits gelang es mir, mit Sicherheit zu constatiren, dass bei meiner Versuchsanordnung eine nachträgliche Störung des erzielten Gleichgewichtes nicht stattfand.

Am Schlusse dieser Abhandlung werde ich mein Verfahren näher beschreiben.

An dieser Stelle genügen wohl folgende Angaben:

Statt, wie Berglund es thut, das durch  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{KHSO}_4$  freigemachte Brom bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Luftstrom auszutreiben, habe ich dasselbe aus einem geeigneten Apparat im Vacuum (ebenfalls bei Zimmertemperatur) destillirt. Das in  $\text{KOH}$  aufgefangene Destillat wurde nach Überführung des unterbromigsäuren Salzes in bromwasserstoffsäures nochmals in gleicher Weise behandelt und im zweiten Destillat das Brom jodometrisch bestimmt, während die vereinigten Destillationsrückstände im Bedarfsfalle zur Bestimmung des Chlors verwendet wurden.

### Ausführung der Versuche.

In eine Stöpselflasche wurde eine Lösung von chemisch reinem Kochsalz gemessen, ein sehr dünnwandiges Kügelchen, das gewogene Mengen absolut reines Brom<sup>2</sup> enthielt, hineingethan, dieses durch Schütteln zerbrochen, und die Flasche, die durch den Inhalt fast ganz erfüllt war, bei möglichst constanter Temperatur im Dunkel aufbewahrt.

---

<sup>1</sup> Zeitschr. für analyt. Chemie, 1885, S. 184.

<sup>2</sup> Das Brom wurde zweimal über concentrirter Bromkaliumlösung destillirt, mit Wasser gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und nochmals destillirt.

Nach Vollendung der rasch verlaufenden Reaction wurde mittelst der Pumpe ein sehr rascher, durch Baumwolle filtrirter Luftstrom gesaugt. Der die Glasröhren tragende Stoppel war aus Glas und in die Flasche eingeschliffen.

Sobald jede Spur Brom verdrängt war, wurde im Rückstand, den ich ganz verwendete, um möglichst grosse Substanzmengen zur Analyse zu bringen, das gebildete Bromnatrium bestimmt. Die Menge Brom, die so zur Bestimmung kam, betrug immer mehrere Centigramme.

In der nachfolgenden ersten Tabelle findet man die analytischen Daten, in der zweiten diese Angaben auf Milligramm-Äquivalente gerechnet und die daraus ermittelte Constante  $k^2$ .

Von der zur Titirung benützten Thiosulfatlösung entsprach ein Cubikcentimeter 0·007003 g Jod, respective 0·0044124 g Brom.

## I.

Nr.	Ange- wandtes NaCl g	Angewandtes Br g	Verbrauchtes Thiosulfat cm <sup>3</sup>	Im Rückstand gefundenes Br g	Temperatur
1	100 cm <sup>3</sup> NaCl Lösung, ent- haltend 31·51 g NaCl	1·0847	5·63	0·0248	12—13°
2		0·4803	4·02	0·01773	14—15
3		1·1335	6·32	0·02788	15—16
4		0·9253	5·74	0·02532	16—17

## II.

Nr.	A	B	C	t°	Zeit in Stunden	k <sup>2</sup>	k
1	539·55	13·56	0·310	12—13°	6	74349	272·67
2	539·55	6·004	0·2216	14—15	22	63503	252·00
3	539·55	14·17	0·3485	15—16	95	61363	247·61
4	539·55	11·566	0·3165	16—17	48	60556	246·08

In dieser Tabelle bedeutet *A* und *B* die angewandte Zahl Äquivalente Chlornatrium und Brom, *C* die Zahl der entstandenen Äquivalente Bromnatrium und Chlor.

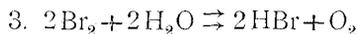
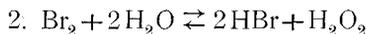
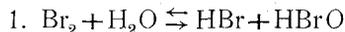
Zur Beurtheilung der Genauigkeit des Werthes von  $k$  dient, dass für das Resultat irgend wesentliche Fehler nur bei der Bestimmung von  $C$  möglich sind, da ferner im Zähler der Formel  $\frac{(A-C)(B-C)}{C^2}$   $C$  im Verhältniss zu  $A$  und  $B$  klein ist und näherungsweise vernachlässigt werden kann, so ist approximativ  $k^2 = \frac{AB}{C^2}$ ,  $k = \frac{\sqrt{AB}}{C}$ . Die Ungenauigkeit von  $k$  ist also proportional der Ungenauigkeit, mit der  $C$  ermittelt wurde.

Da der Analysenfehler bei Bestimmung des im Rückstand befindlichen Brom in keinem Falle  $0.5 \text{ mg}$  übersteigen dürfte, kann der wahre Werth von  $k$  von dem gefundenen nur um  $2-3\%$  abweichen.

Um mich zu überzeugen, ob die Zeit in allen Fällen — in einem waren nur 6 Stunden verflossen — ausgereicht habe, um Gleichgewicht eintreten zu lassen, machte ich einen Versuch, bei welchem schon nach  $\frac{1}{4}$  Stunde das zugesetzte Brom abgeblasen wurde. Ich fand für  $k$  ungefähr 300. Die Reaction war also wohl unvollständig, aber doch so weit verlaufen, dass für alle vier in der Tabelle befindlichen Fälle das Eintreten des Gleichgewichtes garantirt ist.

Denn wäre die Reaction nach  $\frac{1}{2}$  Stunde selbst nur zur Hälfte fortgeschritten gewesen, so ergibt sich nach 6 Stunden nur noch eine Abweichung von  $\left(\frac{1}{2}\right)^{12} = \frac{1}{4096}$  vom Gleichgewicht.

Um sicherzustellen, dass das Bromnatrium ausschliesslich durch Verdrängung des Chlors aus Chlornatrium und nicht spurenweise durch eine andere Reaction sich bildet, wie z. B.



habe ich nicht unterlassen zu prüfen, ob die Lösung nach Einwirkung und Entfernung des Broms sauer reagire. Sie reagirte vollkommen neutral.

Es handelte sich nun noch darum, nachzuweisen, dass der Gleichgewichtszustand der beiden Paare Chlornatrium, Brom und Bromnatrium, Chlor durch das Entfernen des Halogens nicht gestört wurde, d. h. dass der Luftstrom die beiden Halogene in proportionaler Weise mitgerissen habe.

Damit von Anfang an hierfür günstige Bedingungen vorhanden seien, habe ich immer nur relativ geringe Mengen Brom angewendet und zum Austreiben einen sehr kräftigen Luftstrom benutzt.

Es ist klar, dass dann, wenn die durchstreichende Luft sich mit den vorhandenen Dämpfen sättigen kann, also besonders dann, wenn der Luftstrom langsam ist und die Menge der gelösten flüchtigen Substanzen gross ist, eine Art fractionirter Destillation stattfinden wird und die beiden Stoffe Chlor und Brom (respective Chlorbrom und Brom) nach Massgabe ihrer Tension sich verflüchtigen werden, anstatt nach Massgabe ihres Mischungsverhältnisses.

Streicht die Luft aber so rasch durch die Lösung, dass die einzelnen Blasen sich bei weitem nicht mit den Dämpfen sättigen können, so wird eine solche Auswahl nicht stattfinden können.

Trotzdem ich aber die günstigsten Bedingungen leicht einhalten konnte, sah ich mich doch veranlasst, den Effect auf experimentellem Wege zu prüfen, dadurch, dass ich das ausgetriebene Halogengemisch in Fractionen absorbirte und dieselben einzeln analysirte, wobei ich thatsächlich überall dasselbe Verhältniss zwischen Chlor und Brom constatiren konnte.

Ich ging in folgender Weise vor:

Zu 300  $cm^3$  der Kochsalzlösung, welche 94.53 g NaCl enthielt, wurden 4.110 g Brom gebracht und nach 45 Stunden Stehen im Dunkel bei 16° ein Luftstrom von circa 50 l in der Stunde durchgesaugt.

Die entweichenden Dämpfe strichen durch ein Absorptionsgefäss, das 50  $cm^3$  ganz chlorfreie fünfprocentige Natronlauge enthielt.

Nach einiger Zeit wurde dieses Absorptionsgefäss durch ein zweites, dann durch ein drittes ersetzt.

Es kam mir natürlich nicht darauf an, die Austreibung des Broms zu Ende zu führen, da ich ja nur das Mischungs-

verhältniss von Chlor und Brom in den drei Fractionen kennen lernen wollte, dadurch, dass ich in jeder derselben auf das sorgfältigste sowohl Brom, als auch Chlor bestimmte.

Dies geschah durch Eindampfen mit Ammoniak und darauffolgende zweimalige Destillation im Vacuum mit  $\text{KMnO}_4$  und Kaliumhydrosulfat in der am Schlusse der Abhandlung genauer beschriebenen Weise.

Das Brom wurde im zehnten Theil des zweiten Destillates durch Titration mittelst Thiosulfatlösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.0044124 \text{ g}$  Brom) bestimmt, das Chlor aus den vereinigten Destillationsrückständen durch Silbernitrat als Chlorsilber gefällt und gewogen.

Fraction Nr.	Verbrauchtes Thiosulfat $\text{cm}^3$	Gefundenes Brom in $g$	Brom in Milligramm-Äquivalenten	Chlorsilber in $g$	Chlorsilber in Milligramm-Äquivalenten	Zahl der Äquivalente Brom auf 1 Äquivalent Chlor
1	30.09	1.3270	16.59	0.0546	0.3806	43.6
2	35.45	1.5640	19.55	0.0659	0.4592	42.6
3	16.51	0.7284	9.105	0.0311	0.2167	42.01

Die letzte Colonne der kleinen vorstehenden Tabelle gibt an, wie viel Äquivalente Brom auf 1 Äquivalent Chlor in jeder Fraction gefunden wurden.

Die Zahlen sind innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend.

Der Luftstrom hatte also kein fractionirtes Austreiben der Halogene bewirkt, der Gleichgewichtszustand konnte also nicht gestört worden sein.

Aus dem Verhältniss der Äquivalente von Brom und Chlor lässt sich natürlich ebenfalls leicht die Affinitätsconstante berechnen.

Die Durchführung gibt, wenn man das Mittel der drei Zahlen der letzten Colonne 43.6, 42.6, 42.01 nimmt, d. i. 42.74,

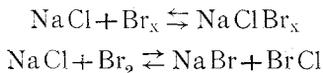
$$k^2 = 58883 \text{ und } k = 242.76$$

in genügender Übereinstimmung mit der früher für dieselbe Temperatur gefundenen Zahl.

Es erübrigt, über die Bedeutung von  $k^2$  in dem vorliegenden Falle zu sprechen.

Wären die Reactionen, die sich hier abspielen, durch die Gleichungen  $\text{NaCl} + \text{Br} = \text{NaBr} + \text{Cl}$  und  $\text{NaBr} + \text{Cl} = \text{NaCl} + \text{Br}$  vollkommen richtig gegeben, so wäre diese Bedeutung nicht zweifelhaft, und wir hätten zum erstenmal einen genauen zahlenmässigen Ausdruck für das Verhältniss der Affinität zweier Elemente zu einem dritten erlangt.

Leider liegt die Sache aber durchaus nicht so einfach, denn folgende Reactionen können in ganz unbekanntem und uneruirbarem Ausmasse mitspielen:



Was thatsächlich experimentell bestimmt wurde, ist weiter nichts als die Menge eines Halogens, welche durch bestimmte Mengen des zweiten Halogens aus seiner Verbindung mit Natrium in einen solchen Zustand gebracht wurde, dass sie durch rein mechanische Mittel (Luftstrom) dem Reactionsgemisch entzogen werden kann.

Man ist aber nicht berechtigt, diesen Zustand als den elementaren zu bezeichnen, obgleich die chemischen Kräfte, welche die soeben erwähnten Nebenreactionen veranlassen, gewiss nur sehr geringe Grösse haben, wie aus der leichten Dissociirbarkeit der Additionsverbindungen, wie  $\text{NaBr}_3$  etc. sicher geschlossen werden kann.

Wenn ich also von Affinitätsconstanten spreche, so ist dies mit dieser Einschränkung zu nehmen.

Dass das Verhältniss der Affinitätsconstanten von Chlor und Brom sich mit den Reactionsbedingungen ändert, ist selbstverständlich.

Vor Allem ist hier der Einfluss der Temperatur sehr bedeutend und wirkt in dem Sinne, dass  $k^2$  mit steigender Temperatur sehr stark abnimmt, d. h. die Affinität des Chlors gegenüber der des Broms kleiner wird, wie dies ja bei allen eudothermischen Reactionen der Fall ist.

Man ersieht dieses Abnehmen in der Tabelle, in der meine Resultate zusammengestellt wurden, schon für das kleine Temperaturintervall von kaum 5° sehr deutlich.

Kleiner erscheint der Einfluss verschiedener Verdünnung zu sein, und auch Änderungen des Metalls in der Combination MeCl, Br, MeBr, Cl scheinen keinen sehr grossen Einfluss zu besitzen.

Über all' dieses habe ich bisher nur wenige und nicht abschliessende Versuche gemacht, die nicht weitergeführt werden konnten, da in diesem Jahre das Laboratorium, in welchem ich dieselben ausführte, wegen Umbauten vorzeitig geschlossen wurde.

Ich beabsichtige jedoch diese Versuche weiter auszu dehnen.

### Das analytische Verfahren,

mittelst dessen ich die Bestimmung der Halogene ausführte, ist eine Abänderung der Berglund'schen Methode, des einzigen von den zahlreichen Verfahren zur Bestimmung von Chlor und Brom, das nur halbwegs geeignet ist, eines der Halogene exact zu bestimmen, wenn das andere in sehr grossem Überschusse vorhanden ist.

Da dieser Fall der dem Analytiker am häufigsten unterkommende ist, nämlich immer dann, wenn Soolen, Mutterlaugen der Salzindustrie, Meerwasser und Mineralwässer zur Untersuchung vorliegen, sehe ich mich veranlasst, den Gegenstand näher zu erörtern.

Fast alle Methoden der directen Trennung von Chlor und Brom beruhen darauf, dass durch gewisse Oxydationsmittel Brom in Freiheit gesetzt werden kann, während Chlor an Metall, respective Wasserstoff gebunden zurückbleibt.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergibt sich, dass, selbst ein solches ideales Oxydationsmittel vorausgesetzt, trotzdem eine exacte quantitative Trennung in einer Operation a priori unmöglich ist, weil ja Brom selbst einen gewissen Theil der vorhandenen Chlorverbindung zersetzt.

Ist die Menge des Chlorids nicht sehr überwiegend (nicht mehr als 10 Äquivalente auf 1 Äquivalent Bromid), so wird der

hiedurch bewirkte Fehler allerdings noch nicht gross sein, aber an dieser Grenze doch schon  $\frac{1}{77}$  des Werthes betragen, wenn das Brom bei gewöhnlicher Temperatur entfernt wird.

Der Fehler wird aber bedeutend wachsen, wenn  $k$  kleiner wird, also bei den Verfahren, bei welchen das Brom durch Kochen ausgetrieben wird, und das sind alle mit Ausnahme des musterhaften Berglund'schen.

Bekanntlich treibt Berglund das durch Kaliumpermanganat und Kaliumhydrosulfat bei Zimmertemperatur freigemachte Brom durch einen Luftstrom in das Natronlauge enthaltende Absorptionsgefäss, bestimmt in der Absorptionsflüssigkeit das Brom und im Rückstand das Chlor.

Berglund bemerkte, dass aus einer Kochsalzlösung bei Anwesenheit von Bromkalium durch Kaliumpermanganat und Kaliumhydrosulfat freies Chlor entstand in Concentrationen, in denen bei Abwesenheit von Bromkalium keine Spur Chlor gebildet wurde.

Glücklicherweise war Berglund nicht in der Lage, die Concentration der Flüssigkeit durch Verdünnen zu verringern, da er sonst ein zu grosses Flüssigkeitsvolum erhalten hätte, aus dem er durch einen Luftstrom, dessen Stärke ja beschränkt ist, durch die Nothwendigkeit das mitgeführte Brom vollständig absorbiren zu lassen, das Brom in der gewünschten Zeit nicht hätte austreiben können.

Berglund hilft sich in einwandfreier Weise, indem er in Fällen, wo die Concentration gross ist, ohne Rücksicht darauf, dass Chlor mit übergeht, die Reaction durchführt und das in Natronlauge absorbirte Gemisch von Brom und Chlor nach Überführung in Brommetall + wenig Chlormetall ein zweitesmal in gleicher Weise behandelt.

Berglund vermeidet auf diese Weise einen principiellen Fehler, ohne, wie es scheint, dessen Ursache zu kennen.

Das Brommetall wirkt katalytisch. Die wahre Ursache dieser »katalytischen« Wirkung ist durch das Vorhergehende zur Genüge aufgeklärt.

Berglund's Verfahren ist vollkommen brauchbar.

Dass ich an demselben noch Einiges geändert habe, liegt daran, dass ich die Absorption des Broms aus einem starken

Luftstrom (20 l in der Stunde und mehr), wie ihn Berglund verwendet, für meine Zwecke, die eine minutiöse Genauigkeit erforderten, nicht genügend fand.

Ich half mir in der Weise, dass ich das Austreiben des Broms anstatt durch einen Luftstrom durch Destillation im Vacuum besorgte.

Dadurch konnte ich erreichen, das Brom bei gewöhnlicher Zimmertemperatur auszutreiben und es zu absorbiren, ohne dass ein fremdes Gas durch das Absorptionsmittel strich.

Die Raschheit und Vollständigkeit, mit der unter diesen Verhältnissen das Brom abdestillirt, ist sehr bemerkenswerth.

Geschieht beispielsweise die Destillation bei  $\frac{1}{30}$  Atmosphäre = 25·33 mm Quecksilber, welchem Druck (ich arbeitete bei noch geringerem) eine Siedetemperatur des Wassers von 26·25° entspricht, so gibt 1 g Wasser nicht weniger als 48 l Dampf.

Dieses Volum entwickelt sich aus der Flüssigkeit selbst, sättigt sich deshalb und wegen der grösseren Weglänge der Gasmoleküle im luftverdünnten Raum viel vollständiger als ein bei gewöhnlichem Druck durchgeleiteter Luftstrom mit dem vorhandenen Brom und condensirt sich im vorgelegten Peligot vollständig.

Bei einem Versuche wurde durch 250  $cm^3$  einer 0·1 g enthaltenden Bromlösung ein kräftiger Luftstrom von circa 40 l in der Stunde getrieben; das Gas strich durch einen Peligot mit Natronlauge, konnte aber nicht vollständig von Brom befreit werden, wie sich an einem vorgelegten Jodkaliumstärkelösung enthaltenden Kölbchen zeigte. Nach 3 Stunden enthielt die ursprüngliche Lösung noch Brom.

Anderseits wurden 250  $cm^3$  derselben Lösung in den schon evacuirten Destillationsapparat gebracht, der mit Wasser von 25° C. erwärmt wurde. Nach 4 Minuten wurde die heftige Destillation unterbrochen; es waren circa 3  $cm^3$  Wasser in die Kalilauge destillirt und hatten alles Brom mitgeführt. Es war im Destillat, wie durch Titration festgestellt wurde, vollständig vorhanden.

In der Retorte war Brom durch Jodkalium und Stärke nicht mehr nachweisbar.

Zu dem Vortheile, den die vollständige Absorption des Broms bietet, kommt also noch der, dass in Folge der Schnelligkeit, mit der das Brom abdestillirt, ein nahezu beliebiges Quantum Lösung zur Analyse verwendet werden kann, was sehr wichtig ist, wenn der Gehalt an Brom ganz gering ist.

Überdies ist zu berücksichtigen, dass das Brom in dem Masse als es durch das Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzt wird, sofort überdestillirt, so dass es nicht Zeit findet, sich mit dem vorhandenen Chlormetall ins Gleichgewicht zu setzen, d. h. Chlor frei zu machen, oder besser gesagt, dies nur in viel schwächerem Masse thun kann als wenn es die ganze Zeit in grösserer Concentration anwesend ist, wie dies der Fall ist, wenn der Process der Entfernung des Broms (durch einen Luftstrom) viel mehr Zeit braucht als die Bildung desselben durch das Oxydationsmittel.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Kochsalz z. B. ist zwar gross genug, um einer exacten Messung unzugänglich zu sein, aber doch wieder klein genug, dass das Gesagte Geltung habe.

In der Tabelle der Beleganalysen sind zwei hervorgehoben, die dies bestätigen.

Der sehr einfache Apparat, dessen ich mich bediente, besteht aus einer circa  $300\text{ cm}^3$  fassenden, tubulirten, auf Rückfluss gestellten Retorte, deren Hals durch ein angeschmolzenes, im Winkel von circa  $45^\circ$  nach abwärts gebogenes, in einen Schliff endendes Glasrohr verlängert ist.

Dieser Schliff ist luftdicht in die eine Mündung eines ebenfalls mit Schliff versehenen Peligots gesteckt, dessen andere Mündung mit der Pumpe in Verbindung steht.

Zwischen Peligot und Pumpe ist ein Hahn etc. eingeschaltet.

In den Tubus der Retorte passt ein (ähnlich wie bei den ganz aus Glas construirten Waschflaschen gestalteter) hohler Glasstoppel; das am Boden der Retorte endende Gaszuführungsrohr ist zu einem capillaren Ende ausgezogen, das andere Ende trägt einen Schlauch mit Quetschhahn *B*.

Das zweite an den Hohlstoppel angeschmolzene Rohr ist so gebogen, dass es bei hergerichtem Apparat vertical steht;

es trägt am oberen Ende mittelst dickwandigen Schlauchs, über den ein Schraubenquetschhahn *C* gezogen ist, ein Trichterchen.

Zur Ausführung der Analyse bringt man in den ziemlich grossen Peligot 15—20  $cm^3$  fünfprocentige Kali- oder Natronlauge, die nur dann ganz chlorfrei sein muss, wenn auch das Chlor bestimmt werden soll, verbindet mit der Retorte, in der sich die zu untersuchende, mit Kaliumhydrosulfat versetzte Probe befindet, schliesst den Hahn *C* ganz, *B* so weit, dass durch die Capillare genügende Luftbläschen streichen können, um Siedeverzug zu verhindern, und evacuiert vorsichtig mit einer guten Pumpe.

Der Peligot wird durch kaltes Wasser, und wenn die Pumpe weniger als 15  $mm$  Druck im Apparat erzeugt, durch Eiswasser gekühlt, während sich der Bauch der Retorte in Wasser von 20—30° befindet.

Die Flüssigkeit in der Retorte kommt bald ins Kochen, und sobald alle Luft vertrieben ist, gluckst durch den Peligot nur von Zeit zu Zeit eine Luftblase, die aus der Capillare stammt.

Man füllt nun verdünnte Kaliumpermanganatlösung in den Trichter und lässt durch vorsichtiges Öffnen und wieder Schliessen des Quetschhahns *C* etwas davon in die Retorte einsaugen.

Anfangs verschwindet die Farbe rasch, und die Flüssigkeit wird durch das erzeugte Brom gelb, aber in kürzester Zeit ist die Farbe des Broms durch schnelles Abdestilliren verschwunden. Man lässt neue Mengen des Oxydationsmittels einfließen; sobald die Reaction träger wird, scheidet sich Braunstein aus, und schliesslich bleibt die Farbe des Permanganates, von dem ein geringer Überschuss verwendet wird, bestehen.

Es ist übrigens kein grober Fehler, das Permanganat auf einmal zuzusetzen, besonders dann, wenn Chlor nicht überwiegt.

Statt des Kaliumhydrosulfates kann ohne Nachtheil verdünnte Schwefelsäure verwendet werden.

Von dem Moment, wo alles Permanganat eingetragen ist, wird noch 1—1½ Stunden destillirt; während dieser Zeit gehen

5—10  $cm^3$  Wasser über, wenn der Retorteninhalt im richtigen, nicht übertrieben starken Kochen begriffen ist.

Hierauf schliesst man Quetschhahn *A* und lässt durch vorsichtiges Öffnen von *B* langsam Luft in den Apparat.

Je nachdem das Untersuchungsobject geringen oder grossen Chlorüberschuss enthält, ist das überdestillierte Brom mit zu vernachlässigenden oder zu berücksichtigenden Mengen Chlor verunreinigt.

In ersterem Falle wird der Inhalt des Peligot in einen Kolben gespült, mit Jodkalium versetzt und nach Zufügen von verdünnter Schwefelsäure mit Thiosulfat titirt.

In letzterem Falle hingegen wird, wie schon erwähnt, der Process wiederholt.

Die Überführung der Lösung von unterbromigsaurem und unterchlorigsaurem Salz in chlor- und bromwasserstoffsäures wird am besten durch Eindampfen mit Ammoniak bis zum Syrup bewirkt; wird hierauf Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction zugefügt und dann das verbrauchte Volum Säure nochmals hinzugegeben, so enthält die Lösung nur saures schwefelsaures Salz und keine Schwefelsäure. (Ein Überschuss derselben ist aber ganz unschädlich.) Nach Vollendung der zweiten Destillation mit Permanganat wird das Destillat jodometrisch titirt.

Die beiden Destillationsrückstände vereinigt enthalten alles Chlor, und dieses kann nach Zerstörung des Überschusses an Permanganat und des Braunsteins durch schwefelige Säure als Chlorsilber gefällt werden.

Zum Nachweise der Genauigkeit dieses modificirten Verfahrens dienen die folgenden Belege. Eine grössere Zahl zu bringen, erscheint unnöthig, da ja die unveränderte Berglund'sche Methode selbst zufriedenstellende Resultate gibt.

Die Analysen der folgenden Tabelle sind mit nur einmaliger Destillation ausgeführt.

Die zur Titirung gebrauchte Thiosulfatlösung zeigte 0.006667 g Bromkalium pro Cubikcentimeter an.

Nr.	Ange- wandtes Brom- kalium <sup>1</sup> <i>g</i>	Ange- wandtes Chlor- natrium <i>g</i>	Ver- brauchtes Thiosulfat <i>cm<sup>3</sup></i>	Gefundenes Brom- kalium	Differenz in <i>mg</i>	Differenz in Procenten
1	0·1695	—	25·40	0·16933	—0·17	—0·19
2	0·17103	—	25·58	0·17053	—0·50	—0·30
3	0·08551	—	12·75	0·0850	—0·51	—0·60
4	—	3·151	0·05	0·00033 <sup>2</sup>	+0·33	
5 <sup>3</sup>	0·08551	3·151	12·94	0·08627	+0·76	+0·89
6 <sup>3</sup>	0·08551	3·151	13·12	0·08747	+1·96	+2·30
7	0·17103	0·3151	25·65	0·17100	—0·03	—0·02

Ausserdem untersuchte ich Gemische, welche einen mehrhundertfachen Überschuss von Chlor gegenüber Brom enthielten. Ich will diese Zahlen nicht mittheilen, sondern nur die Resultate der Analyse von Mutterlaugen, die aus den Seesalinen von Pirano stammen.

Die Destillation wurde, da das Chlor mehr als 200fach überwiegend war, selbstverständlich zweimal vorgenommen.

25 *cm<sup>3</sup>* einer Mutterlauge vom specifischen Gewicht 1·268 gaben ein Destillat, welches 15·07, respective 15·15 *cm<sup>3</sup>* Thiosulfat verbrauchte. 1 *cm<sup>3</sup>* der Thiosulfatlösung entsprach 0·004412 *g* Brom. Es wurden daher 0·0665, respective 0·0668 *g* Brom gefunden.

In Ermanglung einer besseren Controle habe ich dieselbe Mutterlauge durch Überschuss von Chlorwasser völlig von Brom befreit und nach dem Eindampfen so viel Bromkalium zugesetzt, als sich aus dem Mittel der beiden Resultate berechnet, nämlich 0·3972 *g* für 100 *cm<sup>3</sup>* der ursprünglichen Flüssigkeit. Hierauf wurde auf genau dasselbe Volum aufgefüllt.

<sup>1</sup> Das Bromkalium war aus chemisch reiner Bromwasserstoffsäure, die ihrerseits aus gereinigtem Brom und Wasserstoffgas synthetisch erhalten worden war, durch Neutralisiren mit reinstem Kaliumcarbonat erzeugt.

<sup>2</sup> Das gefundene Chlor auf Bromkalium umgerechnet.

<sup>3</sup> Bei Nr. 6 wurde die Destillation absichtlich erst vorgenommen, nachdem das Brom schon einige Zeit in Freiheit war, während bei Nr. 5 in beschriebener Weise gearbeitet wurde. Der Einfluss ist deutlich zu erkennen.

Die Lösung, welche jetzt so viel Brom als die Analyse ergeben hatte, wirklich enthielt, ergab genau dasselbe Resultat; es wurden nämlich in  $25\text{ cm}^3$   $0.0663\text{ g}$  Brom gefunden.

Eine stärker eingedampfte Lauge vom specifischen Gewicht  $1.3083$  ergab folgende Zahlen:  $25\text{ cm}^3$  gaben ein Destillat, das  $27.79\text{ cm}^3$  Thiosulfat verbrauchte; dies entspricht  $0.1226\text{ g}$  Brom.

Die Controle ergab einen Verbrauch von  $27.70\text{ cm}^3$  Thiosulfat =  $0.1222\text{ g}$  Brom.

Zahlreiche, unter sich übrigens zum Theil nicht schlecht stimmende Analysen von Mutterlaugen mit nur einmaliger Destillation im Vacuum ergaben um  $5\text{--}15\%$  zu hohe Zahlen.

Was die sehr zahlreichen anderen<sup>1</sup> Verfahren zur directen Trennung von Chlor und Brom betrifft, so kann man nach dem Vorstehenden wohl sagen, dass sie alle bei Anwesenheit eines sehr grossen Überschusses von Chlor eine genaue Bestimmung des Broms nicht zulassen und aus theoretischen Gründen nicht zulassen können.

Damit will ich mich durchaus nicht gegen deren Anwendbarkeit bei nicht sehr verschiedenen Halogenmengen aussprechen.

Dies gilt auch von der Methode Bugarszky's,<sup>1</sup> welcher durch Anwendung der Jodsäure als Oxydationsmittel, einer Substanz, die nach Bancroft's Untersuchungen in der Spannungsreihe in der Mitte steht zwischen Chlor und Brom, das Ziel zu erreichen glaubt, Brom in Freiheit zu setzen, ohne Chloride anzugreifen.

Gegenüber dem Umstande, dass Brom selbst Chlor in beträchtlicher Weise freimacht, kann diese Erwägung nicht in Betracht kommen.

Bugarszky hat übrigens für Fälle mit extremem Überschuss von Chlorid kein Beispiel gebracht.

---

<sup>1</sup> Bugarszky, Zeitschr. für anorg. Chemie, X, S. 387 hat die bezügliche Literatur zusammengestellt.