II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander empfiehlt Julius Bekk¹⁾ eine Abänderung des Verfahrens von H. Baubigny²⁾. Die Unbequemlichkeiten dieses Verfahrens lassen sich nach Bekk dadurch umgehen, dass man zur Ermittlung von Chlor und Brom den indirekten Weg einschlägt und das Gemenge von Silberchlorid und -bromid in Silberjodid überführt. Ein besonderer Apparat ist dabei nicht notwendig. Die Arbeitsweise selbst ist sehr einfach und schnell, und die Genauigkeit scheint eine verhältnismässig grosse zu sein.

Der durch Fällung der Halogene mit Silbernitrat erhaltene Silberniederschlag wird in einem kurzen Asbest- oder Glaswolle-Filterröhrchen gesammelt und das Gemenge nach dem Trocknen und Wägen der Einwirkung einer Lösung von 2 g Kaliumbichromat in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure (auf 0,3 bis 0,4 g Silberhalogenid) 2 Stunden lang bei 95° C. ausgesetzt, wodurch alles Jod in nicht flüchtige Jodsäure übergeführt und alles Chlor und Brom in Freiheit gesetzt wird, ohne dass diese Halogene aufgefangen werden. Gegen Ende der Einwirkung leitet man zur Entfernung des etwa gelöst gebliebenen Chlors und Broms einen Luftstrom durch die Lösung, verdünnt sie mit Wasser auf 300 bis 400 ccm, filtriert und reduziert die Jodsäure durch tropfenweises Zufügen einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit unter beständigem Umrühren, bis ein schwacher Geruch von schwefliger Säure auch noch nach 10 Minuten bemerkbar bleibt. (Ein Überschuss könnte eine teilweise Reduktion des Jodsilbers bewirken.) Das ausgefallene Jodsilber wird abfiltriert, mit heisser verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Jod. Das Filtrat vom Jodsilber enthält alles Silber in Form von Sulfat, das vorher an Chlor und Brom gebunden war, und wird durch Zufügen einiger Kristalle von Jodkalium in Jodsilber übergeführt, das filtriert und gewogen wird. Aus den so ermittelten drei Werten lässt sich der Gehalt an Chlor, Brom und Jod ohne weiteres berechnen.

Man kann die Dauer der Analyse abkürzen, wenn man die Summe der Halogene in einer besonderen Probe bestimmt und das in einer anderen Probe gefällte Gemenge der Silberhalogenide noch nass der Einwirkung der Chromsäuremischung aussetzt.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Fluors hat A. Greeff³⁾ eine schnell ausführbare und genaue Methode vorgeschlagen. Sie beruht darauf, dass eine Lösung von Ferrichlorid in neutralen wässrigen Lösungen von Fluoralkalien weisse kristallinische Niederschläge erzeugt, die dem Kryolith analog sind,

¹⁾ Chem. Ztg. **39**, 405 (1915). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **43**, 56 (1904), **47**, 518 (1908) und **49**, 374 (1910). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 2511 (1913).

Das Natriumeisenfluorid ist in Wasser sehr wenig löslich und gibt mit Rhodansalzen nicht die bekannte Rotfärbung von Eisenrhodanid; der Komplex $\text{Fe F}_6'''$ ist also ein sehr fester. Lässt man Eisenchloridlösung in eine Fluoralkalilösung fließen, der man etwas Rhodankalium zugefügt hat, so macht sich ein Überschuss von Eisenchlorid nicht durch eine rote, sondern eine gelbe Färbung bemerkbar. Dieser Übergang ist jedoch nicht sehr deutlich. Man gelangt dagegen zu einem ganz scharfen Umschlag, wenn man der Lösung bei hoher Chlornatriumkonzentration etwas Alkohol und Äther zugibt und sie damit umschüttelt.

Bedingung für das Gelingen der Analyse ist, dass die Fluoridlösung gegen Phenolphthalein neutral reagiert. Man löst 0,5 g der Substanz in einem 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben in 25 ccm heissem Wasser, kühlt ab, gibt ungefähr 20 g reines Chlornatrium und 5 ccm Rhodankaliumlösung (1:5) hinzu und titriert dann mit einer Eisenchloridlösung, von welcher 100 ccm etwa 1 g Natriumfluorid entsprechen, bis zur schwach gelben Färbung. Darauf gibt man 10 ccm Alkohol und 10 ccm Äther hinzu, schüttelt zuerst einmal offen, dann mit einem Stopfen verschlossen, tüchtig durch und fügt nach und nach noch so viel Eisenlösung hinzu, bis die Alkohol-Ätherschicht auch nach längerem Schütteln und Stehen die Rotfärbung nicht mehr verliert. Dann zeigt jedes Mol verbrauchtes Fe Cl_3 das Vorhandensein von 6 Mol NaF an.

Das Fluornatrium der Technik reagiert meist nicht ganz neutral, da es gewisse Mengen des sauren Fluorids NaF, HF und häufig Kieselfluornatrium enthält. Auch für solche Salzgemische lässt sich das beschriebene Titrationsverfahren benutzen, wenn man in folgender Weise verfährt: Man löst 0,5 g Substanz in einer Platinschale in 25 ccm heissem Wasser und titriert heiss mit $\frac{n}{1}$ -, bezw. $\frac{n}{10}$ -NaOH unter Zusatz von Phenolphthalein. Hierbei titriert man $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaF, HF}$.

Da alles Fluor dann in der neutralen Lösung als NaF enthalten ist, kann es nun in obiger Weise titriert werden. Zur Bestimmung des NaF, HF löst man nochmals 0,5 g Substanz und die gleiche Menge Chlorkalium in einer Platinschale in 25 ccm heissem Wasser, gibt zu der abgekühlten Lösung 20 ccm Alkohol und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein kalt mit $\frac{n}{1}$ -, bezw. $\frac{n}{10}$ -NaOH, bis die Rotfärbung einige Minuten bestehen bleibt. Da durch den Zusatz von Chlorkalium und Alkohol das Na_2SiF_6 in das unlösliche K_2SiF_6 überführt worden ist, so wird hierbei nur das NaF, HF titriert. Zieht man daher die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge von den bei der ersten Titration verbrauchten ab, so entspricht die verbleibende Menge Lauge dem vorhandenen Na_2SiF_6 . Wird dann die diesen beiden Salzen entsprechende Menge NaF von dessen Gesamtmenge abgezogen, welche sich bei der Titration mit Eisenchlorid ergeben hat, so findet man das in dem Salz-

gemisch vorhandene neutrale Natriumfluorid. Versuche mit bekannten Gemischen aus reinem NaF , NaF , HF und Na_2SiF_6 bestätigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Die maßanalytische Bestimmung der höheren Oxyde des Bleis und Mangans mit Titantrichlorid wird von L. Moser¹⁾ empfohlen. Der Verfasser gibt einen kurzen Überblick über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in den genannten Superoxyden²⁾ und weist besonders auf das empfehlenswerte Verfahren von Schlossberg³⁾ hin, nach welchem die Reduktion der Superoxyde mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung bei Gegenwart von Salpetersäure vorgenommen wird. Ein ebenso einfaches und rasch ausführbares Verfahren hat Moser unter Heranziehung des Titantrichlorids als Reduktionsmittel ausgearbeitet. Da das Titantrichlorid stets etwas freie Salzsäure enthält und diese mit Bleisuperoxyd sehr rasch unter Bildung von freiem Chlor reagiert, muss bei der Analyse von Bleisuperoxyd und von Mennige die Konzentration der Wasserstoffionen im Titantrichlorid durch Wasserzusatz herabgedrückt werden. Es wird daher das abgewogene Bleisuperoxyd zunächst mit etwa 100 *ccm* Wasser aufgeschlemmt, die Suspension einige Minuten gekocht, um den im Wasser gelösten Sauerstoff zu entfernen, und dann im Kohlensäurestrom die Titantrichloridlösung in raschem Strahle zugegeben, wobei der Kolbeninhalt gut durchgeschüttelt wird. Hervorzuheben ist, dass viel Titantrichlorid auf einmal zugegeben werden muss, da sich sonst trotz der Verdünnung Spuren von Chlor bilden können. Nach erfolgter vollständiger Lösung fügt man etwas Kaliumrhodanidlösung hinzu und titriert die noch warme Flüssigkeit mit Ferrichloridlösung zurück. Man kann auch Methylenblau als Indikator benutzen und muss dann die demselben entsprechende Titantrichlorid-Menge in Abzug bringen. Wegen der Verdünnung mit Wasser ist es vorteilhaft, die Titanlösung nicht zu schwach herzustellen; man verwendet zweckmäßig eine Lösung, von welcher 1 *ccm* etwa 0,0035 bis 0,0050 *g* Fe entspricht. Der Titer der Titanlösung wird in derselben Weise bestimmt; man erhitzt 100 *ccm* Wasser in einem Kolben etwa 5 Minuten zum Sieden, leitet dann sofort Kohlensäure ein und titriert nach Zusatz einer abgemessenen Menge Titantrichlorid und des Indikators mit der Ferrichloridlösung. Die Verfahren mit Titantrichlorid und mit Wasserstoffsuperoxyd ergaben vollständig identische Resultate, während jene der Bunsen'schen Methode etwas niedriger waren.

Bei der Untersuchung technischer höherer Bleioxyde wird stets auf den Eisengehalt der Produkte Rücksicht zu nehmen sein; seine Bestimmung erfolgt durch vollständige Zersetzung des Superoxydes mit Salzsäure, Entfernung des gelösten Chlors durch Kochen der Flüssigkeit

¹⁾ Chem. Ztg. **39**, 245 (1915). — Vergl. L. Moser u. F. Seeling, diese Ztschrft. **52**, 73 (1913). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **46**, 308 (1907), **47**, 465 (1908), **50**, 209 (1911), **52**, 358 (1913) und **53**, 261 (1914). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **41**, 735 (1902).