Ueber die Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen nach Carius und die Anwendbarkeit der Volhard'schen Silberbestimmung hierbei;

von F. W. Küster.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Marburg.]

(Eingelaufen am 22. Februar 1895.)

Von den für die Halogenbestimmung in organischen Substanzen vorgeschlagenen Methoden ist die von Carius angegebene die empfehlenswertheste, indem sie bei richtiger Handhabung unbedingte Zuverlässigkeit mit ungewöhnlicher Genauigkeit der Resultate verbindet und doch nur sehr geringe Anforderungen an die Zeit des sich ihrer bedienenden Chemikers stellt. Die Methode wird jedoch, wie aus den Angaben über dieselbe in den neuesten Hand- und Lehrbüchern der Chemie zu entnehmen ist, vielfach noch in so unzweckmässiger Form angewendet, dass hierdurch ihre wichtigsten Vorzüge theils in Frage gestellt, theils sogar in das Gegentheil verwandelt werden. Es mag deshalb manchem Fachgenossen willkommen sein, wenn hier zunächst kurz die Methode in der Form beschrieben wird, welche im Marburger chemischen Institut als die zweckmässigste erprobt worden ist¹⁾.

Die in bekannter Weise vorgerichtete Röhre sei eine „Einschmelzröhre“ von Schott und Genossen in Jena. Weniger empfehlenswerth sind Verbrennungsröhren, ganz zu verwerfen aber sind Röhren aus gewöhnlichem, leicht schmelzbarem Glase. Die Röhre sei 2 mm stark im Glase, die lichte Weite betrage etwa 12 mm und die anfängliche Länge etwa 50 cm. Eine solche Röhre verkürzt sich bei jedesmaligem Gebrauch, wenn man bei der Bildung der Capillare und beim Oeffnen der Röhre

¹⁾ Von den Schülern des Herrn Prof. Zincke sind in manchen Jahren gegen tausend Chlorbestimmungen nach dieser Methode ausgeführt worden.

nach dem Erhitzen sparsam mit dem Glase umgeht, um höchstens 3 cm, sie kann also zehn Mal und öfter benutzt werden, ehe ihre Länge auf das kleinste, noch volle Sicherheit gewährleistende Maass von etwa 20 cm zurückgegangen ist. Jedoch nur das Schott'sche Einschmelzglas verträgt diese häufige Benutzung, indem gewöhnliche Verbrennungsröhren schon nach mehrmaligem Gebrauche unzuverlässig werden, wohl infolge einer Veränderung der Glasstructur, die sich deutlich beim Zerschmelzen der Röhren zu erkennen giebt.

Die Röhre wird beschickt mit überschüssigem Silbernitrat in ganzen Stücken — Pulverisiren ist zwecklos — wovon etwa $\frac{1}{2}$ g in den meisten Fällen genügen wird, und 16—20 Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5. Diese Säuremenge genügt in jedem Falle und jeder Tropfen mehr ist vom Uebel, da hierdurch nur die Gefahr des Springens der Röhren vergrößert wird. Man lässt die Säure frei in das senkrecht gehaltene Rohr eintropfen, da es ganz unschädlich ist, wenn einige Tropfen an der Innenwand des Rohres herunterlaufen. Bezüglich der Wahl in der Concentration und namentlich in der Menge der Säure scheinen die meisten Missgriffe gemacht zu werden. Vortmann z. B. schreibt in seiner „Anleitung zur chemischen Analyse organischer Substanzen“ (1891) 4—6 ccm Säure vor; Beilstein (2. Aufl.) 2—4 g; Fresenius 4 g u. s. w.; in der „Anal. Chemie“ von Menshutkin (1892) findet man gar auf Seite 475 „die Säure darf die Röhre nicht mehr als $\frac{1}{3}$ oder $\frac{2}{5}$ anfüllen“ (!!). Auch empfindet es dieser Autor als „Nachtheil der Carius'schen Methode, dass für jede zu analysirende Substanz erst die Concentration der Säure, die Temperatur und die Dauer des Erhitzens ausprobiert werden müsse“.

Nachdem nun so die Röhre mit Silbernitrat und Salpetersäure beschickt ist, wird die Substanz (0,1 bis 0,2 g) in einem einseitig zugeschmolzenen Röhrchen von etwa $\frac{1}{2}$ mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und $2\frac{1}{2}$ cm Länge eingeführt, worauf das Schliessen des Rohres unter Anbringung einer nicht

zu kurzen, dickwandigen Capillare erfolgt. Die Röhre wird nun in einen Bogen Fliesspapier gewickelt und in einen Schiessofen²⁾, dessen Eisenröhren nicht ganz horizontal angebracht sind, so eingeführt, dass die Capillare an das höhere Ende zu liegen kommt. Bei Papierumhüllung springen erfahrungsgemäss weniger Röhren, als bei directer Berührung des Glases mit dem Eisen. Jetzt wird der Ofen zwei Stunden lang³⁾ auf 320—340° erhitzt — die Zeit des Anheizens nicht mit eingerechnet — wobei die Temperatur mit einem Thermometer gemessen werden muss, das über dem Quecksilber comprimirten Stickstoff enthält, da gewöhnliche Thermometer von 290° an die wahre Temperatur nicht mehr anzeigen können, indem hier das Quecksilber ins Sieden geräth, so dass der Faden *plötzlich* in die Höhe schnellt. Hat man zwei Stunden lang auf 320—340° erhitzt, so ist — mit *sehr* seltenen Ausnahmen, die Zersetzung vorüber⁴⁾. Die

²⁾ Die Schiessöfen des hiesigen Institutes, welche sich seit vielen Jahren auf das Beste bewährt haben, sind von der denkbar einfachsten Construction und können für wenige Mark von jedem Blechschmied hergestellt werden. Es sind auf vier Füßen stehende Kasten von Schwarzblech, 50 : 15 : 12 cm, in welche je zwei eiserne Gasleitungsröhren (55 cm lang, 4 1/2 cm dick und 4 mm Wandstärke) neben einander so eingeschoben sind, dass das eine Ende um einige Centimeter höher zu liegen kommt, als das andere. Das untere Ende kann durch eine eiserne, nur *lose* aufgeschobene Kappe verschlossen werden. Ueber das Ganze wird während des Erhitzens, zum Schutz gegen die Folgen von Explosionen, ein etwas grösserer Kasten von Schwarzblech gestülpt, an dessen Stirnseiten zur Verstärkung das Blech dreifach genommen ist. Durch einen beide Kasten durchsetzenden Tubus wird das Thermometer in das Innere eingeführt.

³⁾ Menschutkin schreibt vor, 10 bis 30 Stunden lang zu erhitzen; es ist das eine unnöthige Gasvergeudung.

⁴⁾ Nur in *einem* Falle traf ich auf eine Substanz, C_6Cl_6 , die erst nach 19stündigem Erhitzen auf etwa 400° richtige Zahlen ergab. Die Analysen von Perchlorinden und Heptachlortoluol konnten von Praktikanten des hiesigen Institutes nicht nach der Carius'schen Methode durchgeführt werden, jedoch ist mir nicht bekannt, wie hoch und wie lange in diesen Fällen erhitzt worden war.

Temperatur *allmählich* auf ihren Höhepunkt zu steigern, ist ganz unnöthig, man lässt vielmehr die Flammen von vornherein so gross brennen, als erforderlich ist, um die Temperatur von 320—340° zu erreichen.

Oft findet man empfohlen, die Röhren erst längere Zeit auf niedere Temperaturen zu bringen, sie dann zu öffnen, um den Druck herauszulassen, wieder zuzuschmelzen, und nun erst zur Beendigung der Umsetzung auf hohe Temperaturen zu gehen. Es ist das eine ganz unnöthige Complication, denn wenn man sich bei der Abmessung der Säure und Substanz in den oben angegebenen Grenzen gehalten hat, dann gehört das Platzen einer Röhre zu den grossen Seltenheiten. Das Einschmelzrohr ist während aller Operationen, auch während des Erhitzens, in einer solchen Lage, dass das Ende mit der Capillare sich höher befindet, als das Bodenstück; es können sich deshalb nur an letzterem Silberverbindungen vorfinden. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres spült man den Inhalt in eine Porzellanschale, indem man etwaige, hartnäckig in der Röhre festsitzende Theilchen mit etwas Ammoniak herauslöst, und digerirt, falls Chlorsilber vorliegt, einige Zeit auf dem Wasserbade. Darauf entfernt man das Substanzröhrchen und giesst den Inhalt der Schale durch einen Gooche-Tiegel⁵⁾, wäscht noch einigemal mit heissem Wasser nach, saugt möglichst trocken und setzt den Tiegel 1½ Stunden lang in einen angeheizten, mit Xylol beschickten Victor Meyer'schen Tiegeltrockner⁶⁾, nach welcher Zeit so sicher vollständige Trockenheit erreicht ist, dass nochmaliges Trocknen und Wiegen überflüssig erscheint. Liegt jedoch Bromsilber oder gar Jodsilber vor, dann muss zur Entfernung des überschüssigen Silbernitrates energischer mit heissem Wasser unter Decantiren behandelt werden, da hier bekanntlich schwierig zerfallende Doppelverbindungen entstanden sein können. Auf diese Weise von geübter Hand durchgeführte Halogen-

⁵⁾ Chem. News **37**, 181 und Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 541.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2999.

bestimmungen ergeben im Durchschnitt Resultate von einer so grossen Genauigkeit, dass man hier ausnahmsweise einmal berechtigt ist, das Ergebniss einer *einmaligen* Bestimmung mit zwei Decimalstellen aufzuführen⁷⁾, indem die erste Decimale meist noch zuverlässig ist.

Wenn nun auch eine so ausgeführte Halogenbestimmung zu den einfachen und wenig zeitraubenden quantitativen Methoden der analytischen Chemie zu rechnen ist, so wird doch namentlich da, wo täglich mehrere derartige Analysen gemacht werden, auch eine *kleine* Abkürzung des Verfahrens gern aufgenommen werden. Eine solche verspricht nun augenscheinlich die von Volhard ausgearbeitete und empfohlene Abänderung der Carius'schen Methode⁸⁾, welche darin besteht, dass man *bekannte* Silbernitratmengen anwendet⁹⁾ und das nicht verbrauchte mit Rhodanammonium zurücktitrirt. Im hiesigen Laboratorium war denn auch schon mehrfach der Versuch gemacht worden, durch Befolgung des Volhard'schen Vorschlages das Sammeln, Trocknen und Wägen des Halogensilbers zu umgehen, stets jedoch mit dem Erfolge, dass die erhaltenen Resultate falsch,

⁷⁾ Vergl. „Logarithmische Rechentafeln für Chemiker“ von F. W. Küster, Seite 33.

⁸⁾ Diese Annalen **190**, 37—40.

⁹⁾ Der Vorschlag Volhard's, das Silber als solches zu wägen, ist durchaus zweckmässig, ich halte es jedoch für besser, auch zum Lösen des Silbers stärkste Salpetersäure (1,5) anzuwenden. Dass hierbei ein kleiner Theil des Metalles beim Erwärmen im Wasserbade wegen Umhüllung mit Nitratkristallen ungelöst bleibt, ist ohne Nachtheil. — In dem von Classen herausgegebenen „Lehrbuch der Titrirmethoden“ von Mohr (1886) wird Seite 409 ff. gelegentlich der Carius-Volhard'schen Methode vorgeschrieben, die Substanz im Einschmelzrohr „mit Salpetersäure, bei Gegenwart einer gemessenen, überschüssigen Menge $\frac{1}{10}$ normal Silberlösung“ zu zersetzen, und als Anmerkung liest man darunter: „Volhard findet es zweckmässiger, reines, metallisches Silber zu wägen“ u. s. w. Ob der Autor dieser „Verbesserung“ wohl auch wirklich einmal eine solche Bestimmung nach Carius unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ normal Silberlösung ausgeführt hat?

oft *sehr* falsch ausfielen. Als ich mich nun unlängst ebenfalls der Methode zu bedienen suchte, machte ich dieselben Erfahrungen. Die Resultate stimmten zuweilen annähernd mit den von der Theorie geforderten überein, meist jedoch ergaben sich beträchtliche Abweichungen. Es fragte sich nun, wo der Fehler zu suchen sei. Schon Volhard war bei der Ausarbeitung der Methode auf Schwierigkeiten gestossen, die er u. a. dadurch erklären zu müssen glaubte¹⁰⁾, dass das bei der hohen Temperatur entstandene Chlorsilber hartnäckig Silbernitrat zurückhalte. Das kann aber unmöglich der Grund sein, denn sonst müsste ja die durch Wägen des Chlorsilbers zu Ende geführte Analyse doch auch dieselben falschen Zahlen ergeben, was thatsächlich aber *nicht* der Fall ist.

Es fiel mir nun auf, dass die Röhren nach dem Erhitzen stets *weniger* titrirbares Silber enthielten, als eigentlich noch hätte vorhanden sein müssen, und zwar war der Fehler augenscheinlich um so grösser, je länger und höher erhitzt worden war, wie die folgenden Beispiele zeigen, die so berechnet sind, dass aus der verbrauchten, bei der Titration nicht mehr nachweisbaren Silbermenge die fragliche Substanz, p-Dichlorbenzol, als gefunden abgeleitet ist:

Nr.	p-Dichlorbenzol		Differenz
	angewandt	gefunden	
1	0,1550	0,1488	— 0,0062
2	0,1500	0,1457	— 0,0043
3	0,1514	0,1507	— 0,0007
4	0,1528	0,1547	+ 0,0018
5	0,1146	0,1164	+ 0,0018
6	0,1505	0,1609	+ 0,0104

Die Röhren Nr. 1 und 2 waren zwei Stunden lang auf 300° erhitzt worden; sie enthielten noch deutlich wahrnehmbare Mengen unzersetzter Substanz, die sich namentlich beim Kochen der wässrigen Lösung durch den Geruch recht bemerkbar machte.

¹⁰⁾ Diese Annalen **190**, 39.

Nr. 3 war $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 315 — 320° erhitzt gewesen, Nr. 4 und 5 gleichzeitig vier Stunden lang auf 320° und Nr. 6 endlich vier Stunden lang auf 340° .

Die Erklärung für diese Beobachtungen liess sich unschwer finden. Jeder, der die Methode von Carius benutzt hat, wird beobachtet haben, dass der Theil der Röhren, welcher während des Erhitzens mit dem Silbernitrat in Berührung war, eine schwach gelbliche bis tief braune Farbe anzunehmen pflegt, namentlich werden die aus leicht schmelzbarem Glase angefertigten Substanzröhrchen, wenn sie einige Dutzend male benutzt worden sind, fast undurchsichtig schwarzbraun. Erhitzt man ein solches Röhrchen in der Bunsenflamme, so giebt es unter Decrepitiren Gas aus, seine Oberfläche wird schaumig und ganz mürbe. Aus $0,1646$ g solcher Glassubstanz konnte ich nun nach dem Schmelzen mit Soda $0,0062$ g oder $3,8$ pC. Silber abscheiden, während das Glaspulver *vor* dem Aufschliessen weder an kochendes Wasser noch an kochende, verdünnte Salpetersäure Silber abgab.

Der Grund, warum die Carius'sche Methode unter Benutzung der Volhard'schen Abänderung unbrauchbare Resultate ergibt, ist also einfach der, dass von dem nicht in Halogensilber umgewandelten, überschüssigen Silbernitrat nicht unbedeutende, mit Temperatur und Zeit steigende Mengen durch die Glassubstanz aufgenommen werden und so für die Titration verloren gehen. Da übrigens die Röhrchen trotz der Aufnahme von Silber ihr Gewicht meist sehr nahe beibehalten, so darf man wohl schliessen, dass mit der Silberaufnahme eine Alkaliabgabe Hand in Hand geht. Für eine gleichzeitige Aufnahme von Salpetersäure resp. eines Zersetzungsproductes derselben spricht das oben erwähnte unter Decrepitiren erfolgende, blasige Schmelzen der Röhrchen. Das gelöste Silber dürfte jedoch grösstentheils wenigstens als Silicat aufgenommen werden, denn läge hier eine „feste Lösung“ von Silbernitrat in Glas vor, so müsste man dem Glaspulver mit Wasser Silber entziehen können, was *nicht* der Fall ist.

Um die Aufnahmefähigkeit von Silber durch Glas etwas eingehender zu studiren, stellte ich noch die folgenden Versuche an, die namentlich auch durch die Hoffnung veranlasst wurden, vielleicht eine Glassorte ausfindig zu machen, welche doch noch die Anwendung der Volhard'schen Methode ermöglichte, indem sie wenig oder kein Silber absorbire.

Das in Bezug auf seine Aufnahmefähigkeit zu prüfende Glas wurde gröblich pulverisirt angewendet, um die wirksame Oberfläche zu vergrößern. Einschmelzrohr und Glaspulver bestanden bei jedem Einzelversuche natürlich immer aus dem nämlichen Glase.

Zunächst gelangte gewöhnliches, leicht schmelzbares Glas zur Verwendung, das die folgenden Resultate ergab:

Nr.	Glaspulver	Silber		Differenz
		angewandt	gefunden	
1	0,1 g	0,1115	0,0957	0,0158
2	0,2 g	0,1106	0,0918	0,0188
3	0,4 g	0,1118	0,0763	0,0355
4	0,8 g	0,1110	0,0791	0,0319

In Nr. 1 hatte also das Glaspulver 15,8 pC. seines Eigengewichtes an Silber aufgenommen! Alle Röhren wurden $4\frac{1}{2}$ Stunden lang erhitzt, Nr. 1 und 3 auf $315-320^{\circ}$, Nr. 2 und 4 auf $300-305^{\circ}$. Obgleich also 1 und 3 nur wenig höher erhitzt waren, als 2 und 4, so ist in ihnen im Verhältniss zum Glaspulver doch bedeutend mehr Silber absorbiert worden, als in 2 und 4, was man auch schon aus der bedeutend dunkleren Farbe des Glaspulvers hatte schliessen können.

Nr.	Glaspulver	Silber		Differenz
		angewandt	gefunden	
5	0,4 g	0,1114	0,0695	0,0419
6	0,4 g	0,1125	0,0831	0,0294

Das Glas Nr. 5 war eine andere Sorte von leicht schmelzendem, Nr. 6 war „Jenaer Einschmelzrohr“ von Schott und Gen.

Beide Röhren wurden zugleich $3\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 310 bis 320° erhitzt. Wenn auch die beiden Versuche untereinander sowie mit denen der vorigen Reihe wegen der nicht ganz gleichen Feinheit des Glaspulvers nicht scharf vergleichbar sind, so zeigt sich doch eine erhebliche Ueberlegenheit des schwerer schmelzenden Jenaer Glases.

Nr.	Glaspulver	Silber		Differenz
		angewandt	gefunden. ¹¹⁾	
7	0,4 g	0,1110	0,0932	0,0184
8	0,4 g	0,1110	0,0925	0,0191

Das Glas Nr. 7 stammte von einer sehr schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre von Desaga, Nr. 8 war eine Verbrennungsröhre von Schott und Gen. in Jena. Erhitzt wurde erst einige Stunden auf 300°, dann stieg die Temperatur im Verlaufe einer Stunde langsam auf 340°. Beide Gläser verhalten sich sehr nahe gleich und sind allen früheren weit überlegen, jedoch nehmen auch sie noch so viel Silber auf, dass an eine erfolgreiche Benutzung der Carius-Volhard'schen Methode bei Anwendung von Glasgefäßen leider nicht zu denken ist.

¹¹⁾ Die im Marburger chemischen Institut für die Maassanalyse benutzten Messgeräte sind sämtlich von Dr. H. Geissler Nachf. nach den von der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission erlassenen Vorschriften (Zeitschr. f. physikal. Chem. **12**, 540—544; 1893) angefertigt und von dieser Commission geaicht. — Das gelegentlich der Anwendung der Carius'schen Methode entstandene Chlorsilber stört die Rückmessung des überschüssigen Silbernitrates übrigens nicht im mindesten, wie es das aus Lösungen gefällte Chlorsilber bekanntlich thut; wegen seiner compacten, gesinterten Beschaffenheit setzt es sich nur unmerklich langsam mit gelöster Rhodanwasserstoffsäure resp. deren Salzen um, so dass der erste, hell bräunliche Farbenton stundenlang unverändert stehen bleibt.