

Wasser, dessen Gehalt an Sauerstoff er in einer Tabelle über die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Sauerstoff aufsucht.

Zur Bereitung der Eisenlösung werden 3 g schwefelsaures Eisenoxydul in Wasser gelöst, mit 10 cc Schwefelsäure versetzt, zu einem Liter aufgefüllt und in gewöhnlichen Spritzflaschen, die Lösung mit einer Oelschicht bedeckt, aufbewahrt. Die Methode soll den Vortheil haben, dass sie auch bei Gegenwart von Nitraten und Nitriten, sowie auch in Gegenwart organischer Substanzen gute und genau übereinstimmende Resultate liefert.

---

## II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

**E. Hintz**, unter Mitwirkung von **H. Weber**.

**Zur Bestimmung der Halogene.** Im Anschluss an das im Heft VI des vorigen Jahrgangs<sup>1)</sup> enthaltene Referat berichten wir weiter über denselben Gegenstand.

Zur Bestimmung von Jod, Brom und Chlor, wenn keines der Halogene in zu geringer Menge vorhanden ist, empfiehlt C. Schierholz<sup>2)</sup> die folgende indirecte Methode, welche nur zwei Wägungen erfordert:

Zwei gleiche Raumtheile der zu prüfenden, neutralen Lösung werden abgemessen und der eine mit  $\frac{1}{20}$  Normalsilberlösung in bekannter Weise titrirt, bis ein Tropfen bleibende Röthung hervorruft. Da aber der Niederschlag später möglichst genau zu wägen ist, so ist es nothwendig, die kleine mit ausgeschiedene Menge chromsauren Silbers durch einen Tropfen verdünnter Salzsäure in Chlorsilber umzusetzen, wofür später von dem gefundenen Chlor 0,1—0,2 mg abzurechnen sind. Der Niederschlag enthält alles Chlor, Brom und Jod und wird gewogen (a).

Zu dem zweiten Raumtheil setzt man zunächst nur ungefähr den zehnten Theil der Silberlösung, welcher vorher angewendet wurde, rührt um, bis sich der Niederschlag zusammenballt, und nimmt dessen Färbung in Augenschein. Ist dieselbe bedeutend schwächer als von frisch gefälltem Bromsilber, so würde ein weiterer Silberzusatz zu der abgossenen Lösung eine rein weisse Fällung von Chlorsilber hervorrufen

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift **34**, 752.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie **13**, 1.

und sich überhaupt die indirecte Methode wegen zu geringen Gehalts an Brom und Jod nicht empfehlen. Ist der Niederschlag aber ähnlich gefärbt wie Bromsilber, so ist mindestens der zehnte Theil an Aequivalenten von Brom und Jod im Verhältniss zu Chloräquivalenten vorhanden oder auch mehr, daher genügend zur Ausführung der Methode.

Es sind nunmehr einige Gramme jodfreien Bromkaliums zuzusetzen und, nachdem diese durch Erwärmen gelöst sind, noch so viel Silberlösung, dass im Ganzen möglichst genau eben so viel vorhanden ist wie 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 cc, wenn 3 g Bromkalium zugesetzt worden sind, bringt man auch das gelöste Silber als Bromsilber völlig zur Ausscheidung.

Der Niederschlag, welcher bald filtrirt werden kann, enthält alles Jod als Jodsilber und im Uebrigen nur Bromsilber. Er wird gleichfalls gewogen (b).

Wird nun die allem Silber einer Fällung entsprechende Menge Bromsilber gleich c gesetzt, so lässt sich aus  $(b-c) \times 5,006$  das Jodsilber und aus  $(b-a) \times 3,223$  das Chlorsilber berechnen, und beide, von a abgezogen, ergeben als Rest das Bromsilber. Die Resultate der einfachen Methode sind befriedigend, nur fallen dieselben für kleine Mengen eines der Halogene relativ weniger günstig aus.

Bei Ausführung der Methode ist darauf zu achten, dass die Silberlösungen möglichst gleich abgemessen und die im Porzellantiegel geschmolzenen Niederschläge möglichst genau gewogen werden. Auch ist zu beachten, dass nach dem Abspritzen des Niederschlags in einen geräumigen Porzellantiegel, das an dem Filter noch haftende Brom- und Chlorsilber durch Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak in Lösung zu bringen, in den Tiegel zu waschen und auch die Asche des Filters, welche noch Jodsilber enthalten kann, hinzuzufügen ist. Ferner sind die Niederschläge während des Filtrirens nicht unnötig dem Tageslicht auszusetzen.

Schierholz studirte weiter die Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen der Halogenverbindungen der Alkalimetalle, insbesondere unter Berücksichtigung von Chlornatrium. Die Versuche zeigen, dass bei den Siedepunkten solcher Lösungen im Allgemeinen 4—5 mal

so viel Chlor-, Brom- und Jodsilber gelöst wird als bei gewöhnlicher Temperatur, und dass ferner von wesentlichem Einfluss auf die Löslichkeit dieser Silberverbindungen die Concentration der Lösungen ist, da letztere in einer Verdünnung von 1 : 10 (Chlornatrium) und 1 : 100 (Jodkalium) kaum nachweisbare Mengen der entsprechenden Silberverbindungen 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 Lösungsvermögen von Chlor- und Jodalkalien auf Silbernitrat, Chlorsilber etc. sehr gross, während Brom die Mitte hält. So lösen zum Beispiel 100 *g* Chlornatrium (auch Chlorkalium) in etwa 20procentiger Lösung kaum nachweisbare Mengen Jodsilber, dagegen 100 *g* Jodkalium in concentrirter Lösung gegen 90 *g* Jodsilber. Auffallend ist, dass Bromsilber in einer Lösung von 95 *g* Chlornatrium und 10 *g* Bromkalium bedeutend unlöslicher ist als in jedem dieser Salze allein, und dass in ähnlicher Weise Jodsilber, welches durch Bromkaliumlösung ziemlich gelöst wird, in einem solchen Gemische eben so spurenweise löslich ist wie in Chlornatriumlösung allein.

Es lösen	In Lösung gebracht als		
	Chlorsilber	Bromsilber	Jodsilber
100 <i>g</i> Chlornatrium . . .	485 <i>mg</i> AgCl (365 <i>mg</i> Ag)	480 <i>mg</i> AgBr (275,7 <i>mg</i> Ag)	0,95 <i>mg</i> AgJ
100 <i>g</i> Bromkalium . . .	—	3010 <i>mg</i> AgBr (1729 <i>mg</i> Ag)	525 <i>mg</i> AgJ
100 <i>g</i> Jodkalium . . .	—	—	89800 <i>mg</i> AgJ (41270 <i>mg</i> Ag)
95 <i>g</i> Chlornatrium + 10 <i>g</i> Bromkalium . . .	—	75 <i>mg</i> AgBr	1,2 <i>mg</i> AgJ

Diese Versuche führten den Verfasser zu einer Methode der Jodbestimmung, welche auf der Unlöslichkeit des Jodsilbers in mässig concentrirten Chlornatriumlösungen beruht, und welche sich namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Jod in Gegenwart von mehr oder weniger Brom und sehr viel Chlor, wie in Soolen, Mutterlaugen u. s. w., eignet. In solchen Fällen verdient im Allgemeinen die Silbermethode vor der bekannten Palladiummethode den Vorzug, da die letztere bei sehr kleinen Jodmengen gar kein oder zu wenig Jod ergibt; bei höherem Bromgehalt empfiehlt sich dagegen die Palladiummethode.

Ueber die Anwendbarkeit seiner neuen Silbermethode und der Palladiummethode gibt Schierholz die folgenden Regeln. Vorzuziehen ist: 1) Bei 0—3 Jod und 0—20 Brom auf 3000 Chlornatrium die Silbermethode; 2) bei 0—3 Jod und 20 und mehr Brom auf 3000 Chlornatrium die Palladiummethode, obgleich freilich ganz kleine Jodmengen nicht mehr gefällt werden; 3) bei 3 und mehr Jod und beliebig viel Brom auf 3000 Chlornatrium die Palladiummethode.

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

Man versetzt ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Lösung mit so viel Silberlösung, dass nur ungefähr der zehnte Theil der Halogene gefällt wird und vergleicht den zusammengeballten Niederschlag in der Färbung mit frisch gefälltem Bromsilber. Ist diese erste Fällung viel schwächer gefärbt als Bromsilber, so ist auch viel weniger als der zehnte Theil an Moleculen der Jod- und Bromverbindung vorhanden. Man versucht dann aus einem neuen Theil der 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 wie frisch gefälltes Bromsilber, so ist mit ziemlicher Gewissheit mehr Brom und Jod vorhanden, als dem Silberzusatz entspricht. Eine ziemlich helle Färbung deutet auf das Gegentheil. Man kann auch in zweifelhaften Fällen aus der abgegossenen Flüssigkeit<sup>1)</sup> eine weitere Quantität mit Silber fällen und zum Vergleich heranziehen.

Es erübrigt noch, das Verhältniss von Jod zu der Summe von Brom und Chlor ungefähr zu bestimmen. So viel der Substanz oder Lösung als 2,5—3 g Chlornatrium, Brom auch als Chlor gerechnet, entspricht, wird auf 10 cc gebracht, in einem Reagensglase 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 eine 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 zwar um so früher, je mehr Jod zugegen ist. Brom beeinflusst das Resultat nur dann etwas, wenn es in sehr grosser Menge vor-

---

1) Filtration ist keine Nothwendigkeit.

handen ist. Es ist nun das Verhältniss von Jod zu Brom und Chlor, beide auf Chlornatrium bezogen, wie 1 Jod zu 1000 Chlornatrium, wenn nach der vierten oder fünften Secunde, wie 1 Jod zu 2000 Chlornatrium, wenn nach der zehnten Secunde, wie 1 Jod zu 3000 Chlornatrium, wenn nach der fünfzehnten Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt, und wie 1 Jod zu 10000 Chlornatrium, wenn keine Schwärzung eintritt.

Wenn die Vorproben ergeben haben, dass nicht mehr als ungefähr 1 Jod und 6—7 Brom auf 1000 Chlornatrium vorhanden sind, so ist die Bestimmung als Jodsilber auszuführen. Man nimmt 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 in 18—20procentige Lösung, erwärmt und setzt so viel einer Zehntel-Normalsilberlösung zu, als dem in der Vorprobe gefundenen Jod und etwa der Hälfte des erlaubten Ueberschusses entspricht, welcher in diesem Falle 400 mg Silbernitrat beträgt. Sodann erhitzt man die Lösung in einem geräumigen, bedeckten Becherglase zum Sieden, bis alles ausgeschiedene Jodsilber pulverig geworden ist, und lässt auf einer kalten Unterlage 12 Stunden stehen. 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.

Die Lösung wird mit einem Heber abgezogen, das Jodsilber filtrirt, erst einmal mit silberfreier Chlornatriumlösung, dann mit Wasser vollständig ausgewaschen. Zur Sicherheit prüft man den ausgewaschenen Niederschlag auf Bromsilber, indem man denselben mit concentrirtem Ammoniak behandelt und die erhaltene Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt, wobei sich keine starke Trübung bilden darf. Das Jodsilber wird vom Filter in einen geräumigen Porzellantiegel abgespritzt, getrocknet und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Das Filter verascht man in einem kleinen, mit dem ersten zusammen gewogenen Porzellantiegel, bis die Masse zu einem Kuchen zusammensintert, und wägt beide Tiegel wieder zusammen.<sup>1)</sup>

Vorhandene Sulfate beeinträchtigen die Methode nicht. Wenn jedoch grössere Mengen leicht löslicher Chloride, wie Chlorcalcium und Chlor-

---

<sup>1)</sup> Es wurde keine merkliche Reduction des Jodsilbers durch die Filterkohle beobachtet, jedoch bleibt auf 2 mg Jodsilber 0,1 mg Kohle unverbrannt.

magnesium, zugegen sind, so ist es besser die Lösung von Anfang an nicht zu concentrirt zu halten.

Die vom 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 worden. Wird nun zu einem anderen Theil noch etwas Silbernitrat gefügt und klärt sich die Lösung ziemlich beim Umrühren, so wurde nicht zu viel Silber zugesetzt und ist das Jodsilber bromfrei. Trübt sich die Lösung aber auffallend, so war sie mit Silber gesättigt und ist jedenfalls Bromsilber mit niedergefallen, in welchem Falle das Jodsilber durch mässiges Erwärmen mit Ammoniak vom Bromsilber zu befreien ist.

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 erneuten Zusatz von Silberlösung, so war nicht alles Jod gefällt.

Haben die Vorproben mehr Brom als 6—7 auf 1000 Chlornatrium oder mehr Jod als 1 und beliebig viel Brom auf 1000 Chlornatrium ergeben, so wird das Jod bequemer durch Fällung mit Palladiumchlorür bestimmt. Man versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit mit Palladiumchlorürlösung (1 : 100) in hinreichender Menge und erhitzt zum Sieden, weil sich alsdann das Palladiumjodür zuweilen zu Boden setzt und leichter zu filtriren ist; bei kleinerem Flüssigkeitsvolumen kann die Fällung in der Kälte geschehen. Der abfiltrirte und gut ausgewaschene Niederschlag wird sammt dem Filter verascht, stark geglüht und als Palladium gewogen.

Die Ueberlegenheit der Silbermethode gegenüber der Palladiummethode bei sehr kleinen Mengen von Jod zeigt die folgende Zusammenstellung:

	Jodkalium in je 1 l 18procentiger Chlornatriumlösung, entsprechend Milligrammen Jod				
Genommen . . . . .	1,27	12,7	25,4	63,5	127
Mit Silber erhalten . . .	1,3 <sup>1)</sup>	13,4	25,4	63,4	126
Mit Palladium erhalten . .	0,0	4,2	16,2	63,6	126

Die Methode, nach welcher Jod aus kleinen Flüssigkeitsmengen durch Zusatz von mit salpetriger Säure gesättigtem Schwefelsäurehydrat.

<sup>1)</sup> Mittel aus drei Bestimmungen zu 1,0, 1,3 und 1,7 mg.

abgeschieden, mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und titrimetrisch bestimmt wird,<sup>1)</sup> hat Schierholz unter Anwendung grösserer Flüssigkeitsmengen geprüft. Nach den mitgetheilten Versuchen erscheint diese Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Jod in viel Chlornatrium enthaltenden Lösungen, besonders bei Gegenwart von Brom, nicht geeignet.

Von 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.

Zur Trennung von Brom und Chlor versuchte Schierholz die Anwendung der bereits erwähnten Methoden von E. Berglund,<sup>2)</sup> von G. Weiss<sup>3)</sup> und von J. T. White<sup>4)</sup>. Die letztere Methode, nach welcher das Bromid durch Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat zersetzt und das freie Brom im Kohlensäurestrom abdestillirt wird, lieferte die relativ besten Resultate, ein Rest von Brom wurde jedoch stets von der Lösung zurückgehalten. Schierholz hat daher das Verfahren in der weiter beschriebenen Weise abgeändert:

Die Destillation wird in einem nur aus Glastheilen bestehenden Apparate ausgeführt. Das Ende einer mit Tubulus versehenen 200—300 cc fassenden Retorte wird zu einer  $2\frac{1}{2}$ —3 mm dicken Röhre ausgezogen und diese zu einem Schlangenkühler mit 4—5 Windungen gebogen. Das etwa 1,5 mm dicke Ende dieser Kühlröhre ist in dem Kühlgefäss wieder aufwärts, dann nochmals doppelt rechtwinkelig gebogen, so dass dieselbe schliesslich in einen 150—200 cc fassenden, langhalsigen Kolben führt, welcher als Vorlageflüssigkeit verdünntes Ammoniak enthält. In den Tubulus der Retorte ist eine Zufussröhre eingeschliffen, welche durch einen gleichfalls eingeschliffenen langen Glasstab verschlossen werden kann.

Die zu prüfende Flüssigkeit wird anfangs nur mit Aluminiumsulfat versetzt und so lange zum Sieden erhitzt, bis alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist. Hierauf lässt man die Permanganatlösung zufließen, destillirt weiter und gibt wiederum etwas Permanganatlösung hinzu, sobald das anfangs braun gefärbte Destillat heller wird. In dieser Weise fährt man fort, bis auf erneuten Zusatz von Permanganatlösung das Destillat nicht mehr sichtlich dunkler wird. Zuletzt lässt man durch

1) R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. I, S. 482.

2) Diese Zeitschrift 24, 184.

3) Diese Zeitschrift 34, 615.

4) Diese Zeitschrift 34, 615.

die Zufussröhre eine geringe Menge sehr verdünnter Schwefelsäure zufließen und destillirt nun das noch zurückgehaltene Brom vollständig ab. Nach allmählichem Mischen des Destillates wird dasselbe in dem Kolben durch vorsichtigen Zusatz von weiterem Ammoniak oder andernfalls von verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und das Brom titrimetrisch oder gewichtsanalytisch mit Silberlösung bestimmt.<sup>1)</sup>

Das so erhaltene Brom ist ganz rein, chlorfrei, so lange in der zu prüfenden Flüssigkeit nicht weniger Brom als 1 : 10 Chlor zugegen ist. Sobald die Lösung aber mehr Chlor enthält, wird auch mehr oder weniger Chlor mit übergerissen. Es empfiehlt sich dann auch etwas länger zu destilliren, und zwar um so länger, je mehr Chlor im Verhältniss zum Brom vorhanden ist.

In der so erhaltenen Lösung von Bromammonium und etwas Chlorammonium wird das Brom am einfachsten durch erneute Trennung in der angegebenen Weise bestimmt, wobei jedoch ein Verlust von 0,2 bis 0,3 % unvermeidlich erscheint.

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 wägt.

E. Valenta<sup>2)</sup> hat eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln, wie Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumsulfid, Ammoniumsulfid, Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Cyankalium, Rhodanammonium, Rhodankalium, Rhodancalcium, Rhodanbaryum, Rhodanaluminium, Chlormagnesium, Thiocarbamid und Thiosinamin ausgeführt und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Alkalijodide werden durch Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung vollständig in Alkalijodate übergeführt, während Alkalibromide und -chloride dadurch nicht verändert werden. Dieses Verhalten hat schon W. Reinige<sup>3)</sup> dazu benutzt, um aus dem Permanganat-

---

1) In dem Destillate geben sich selbst Spuren von unabsorbirtem Brom durch die Bildung von Bromammoniumnebeln zu erkennen; die geringe Menge von Ammoniumhypobromit, welche nach der Neutralisation in der Flüssigkeit etwa verbleibt, beeinflusst die Bestimmungen nicht.

2) Monatshefte für Chemie **15**, 249.

3) Diese Zeitschrift **9**, 39.

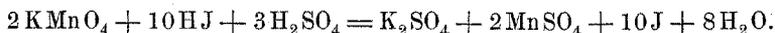
verbrauch die Menge des zu bestimmenden Jodids nach der Gleichung



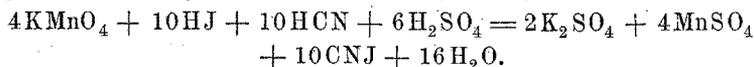
zu berechnen. Norman Mac Culloch<sup>1)</sup> zeigte aber, dass die Oxydation nicht genau in dieser Weise erfolgt, indem der Manganniederschlag weniger Sauerstoff enthält, als dem Hyperoxyd entspricht. Mac Culloch versetzt daher nach beendigter Oxydation mit Schwefelsäure und verdampft, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, wobei vorhandene Chlor- und Bromwasserstoffsäure ausgetrieben werden. Die zurückgebliebene, nicht flüchtige Jodsäure wird mit einem Ueberschuss von schwefliger Säure reducirt und die gebildete Jodwasserstoffsäure gewichts- oder maassanalytisch bestimmt.

Bei der maassanalytischen Bestimmung der Jodwasserstoffsäure brachte Mac Culloch die folgende Methode zur Anwendung:

Wird eine Lösung von Jodwasserstoffsäure, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, mit Permanganatlösung versetzt, so verschwindet die Farbe des Permanganats, indem dasselbe nach folgender Gleichung auf die Jodwasserstoffsäure einwirkt.



Der Endpunkt der Reaction ist jedoch schwer zu erkennen, da die durch überschüssige Permanganatlösung hervorgerufene Rothfärbung durch die Farbe des freien Jods verdeckt wird. Dieser Schwierigkeit begegnet der Verfasser, indem er bei der Titration überschüssige Cyanwasserstoffsäure zufügt, bei deren Gegenwart sich alsdann die Zersetzung nach folgender Gleichung vollzieht:



Da sich hierbei farbloses Jodcyan bildet, lässt sich der Endpunkt der Reaction scharf erkennen. Zur Bereitung der Cyanwasserstoffsäure versetzt man eine mässig concentrirte wässrige Lösung von Cyankalium mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und fügt etwas Permanganatlösung bis zur bleibenden, schwach rothen Färbung hinzu.

Bei Anwendung der Methode darf Bromwasserstoffsäure nicht zugegen sein, mässige Mengen von Chlorwasserstoffsäure stören dagegen nicht.

Bevor man die bei der zuerst besprochenen Methode erhaltene Lösung von Jodwasserstoffsäure titriren kann, muss natürlich die noch vorhandene schweflige Säure vollständig entfernt werden, was durch

<sup>1)</sup> Chem. News 57, 45.

längeres Kochen der genügend verdünnten Lösung erreicht wird. Der Verfasser brachte die Lösung durch Verdünnen mit Wasser auf einen Gehalt von etwa 0,16 % Jod und erhitze in einem Kolben, welcher mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen war, 20 Minuten lang zum Sieden. Die Titration erfolgt alsdann sofort nach raschem Abkühlen der Lösung; dieselbe kann wiederholt werden, wenn man das entstehende Jodcyan durch schweflige Säure wiederum in Jod- und Cyanwasserstoffsäure zerlegt.

Mac Culloch<sup>1)</sup> hat später vorgeschlagen, die Jodwasserstoffsäure mit Permanganatlösung in Gegenwart von Salzsäure zu titrieren, wobei sich Monochlorjod bildet und der Endpunkt der Reaction mit Hilfe von Chloroform festgestellt wird.

Eine weitere Abänderung der Methode von Reinige bringt M. Gröger<sup>2)</sup> in Vorschlag.

Man löst die abgewogene Probe, welche die Kalium- oder Natriumverbindungen enthält, in Wasser zu einem bestimmten Volumen auf. Von dieser Lösung gibt man eine gemessene Menge, welche nicht mehr als höchstens 50 mg Jod enthält, in ein Kölbchen, erhitzt auf dem kochenden Wasserbade und tropft eine Lösung von reinem Kaliumpermanganat in der 25fachen Menge Wasser so lange zu, bis die Flüssigkeit über dem sich ausscheidenden Manganniederschlag auch nach einige Minuten andauerndem Erhitzen stark geröthet bleibt. Zur Zerstörung des Permanganatüberschusses fügt man einige Tropfen Alkohol hinzu, wartet, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, filtrirt dann durch ein dichtes, genässtes Filter und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus. Nimmt man zur Untersuchung eine zu grosse Probe, so erfordert das Auswaschen viel Zeit.

Das Filtrat enthält sämmtliches Jod als Alkalijodat. Nach völligem Erkalten versetzt man dasselbe mit ungefähr 0,5 g jodatifreiem Jodkalium, säuert mit Salzsäure an und bestimmt das ausgeschiedene freie Jod durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkekleister als Indicator. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass auf 1 Molecul Jodsäure 6 Atome Jod in Freiheit gesetzt werden, und daher die sich ausscheidende Jodmenge das Sechsfache des zu bestimmenden Jods beträgt.

---

1) Diese Zeitschrift **31**, 701.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 52.

Sind ausser den Halogenverbindungen des Kaliums und Natriums noch die des Ammoniums zugegen, so bildet sich bei der Oxydation aus dem durch das frei werdende Alkali ausgetriebenen Ammoniak salpetrigsaures Kali. Bei dem Ansäuern des Filtrates vom Manganniederschlag wird dann salpetrige Säure frei, welche aus dem zugesetzten Jodkalium Jod ausscheidet, wodurch der Jodgehalt zu hoch gefunden wird. Die Ammonsalze müssen deshalb vor der Oxydation zerstört werden. Man versetzt die Probe in einem Kölbchen mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzkali und kocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht, prüft ob die Lösung noch alkalisch reagirt und lässt erst dann die Permanganatlösung zufließen. Ein zu grosser Ueberschuss von Aetzkali ist zu vermeiden, weil die Reduction der Permanganatlösung in stark alkalischer Lösung nicht vollständig ist. Natürlich darf man zum Wegkochen des Ammoniaks auch nicht zu wenig Aetzkali verwenden, da sonst die Flüssigkeit durch Dissociation der Ammonsalze sauer wird und auf Zusatz von Permanganat Joddämpfe entweichen.

Die Methode liefert sehr befriedigende Resultate. Dieselbe lässt sich nach dem Verfasser auch zur Bestimmung des Jodgehaltes in dem käuflichen, häufig chlor-, brom- und cyanhaltigen Jod benutzen.

Man wägt 0,5 bis 1 g Jod in einem Wägegläschen ab und wirft dasselbe in ein Kölbchen, in welchem man 0,5—1 g reines Aetznatron in wenig Wasser gelöst hat. Die Lösung bringt man durch Verdünnen mit Wasser auf ein Viertelliter und verwendet 25 cc zur Bestimmung des Jods nach obiger Methode.

A. Baumann<sup>1)</sup> macht in Betreff der von ihm vorgeschlagenen gasvolumetrischen Bestimmung des freien Jods<sup>2)</sup> darauf aufmerksam, dass die Methode vor allem ein möglichst rasches Vermischen der alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung mit der Jodlösung erfordert, damit die letztere in ihrer ganzen Masse schnell alkalisch wird und eine höhere Oxydation der unterjodigen Säure nicht eintreten kann.

Man bringt, nach der Vorschrift Baumann's, die Jodlösung schon vor der Vermischung in drehende Bewegung, neigt dann das Entwicklungsgefäss rasch um etwa 90°, so dass die ganze Menge der alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung mit der Jodlösung sich mischen kann, und dreht die Flüssigkeit in der geneigten Lage des Glases noch

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 70.

2) Diese Zeitschrift 31, 447.

etwa 5 Secunden. Schüttelt man nun noch etwa 10 Secunden die ganze Flüssigkeit vollständig durcheinander, so ist die Analyse beendet; man gibt dann das Entwicklungsgefäß in das Kühlwasser zurück.

Jede Analyse ist als werthlos zu bezeichnen, bei welcher zum Ausschütteln der Gase eine längere Zeitdauer, etwa eine Minute, erforderlich ist. Der Verfasser verwendet gegenwärtig die Kalilauge in der doppelten Stärke wie früher, weil er oft gezwungen ist, mit schwachprocentigem Wasserstoffsperoxyd zu arbeiten.

L. P. Marchlewski<sup>1)</sup> bezeichnet die Resultate, welche nach der von Baumann nun gegebenen Vorschrift erhalten werden, als brauchbar.

---

### III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

**W. Fresenius**, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

#### 1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

**Ueber die Einwirkung des nascirenden Broms** auf Benzol hat W. Vaubel<sup>2)</sup> in einer Reihe von Arbeiten eingehende Untersuchungen angestellt.

Der Verfasser fasst die Resultate seiner Arbeit, die bei der Anwendung auf specielle Körper eine Unterscheidung verschiedener Isomerer gestattet, respective einen Anhaltspunkt für die Constitution gewähren kann, in Folgendem zusammen.

»Von allen in den Benzolkern eintretenden Substituenten besitzen die direct am Kern vorhandenen primären oder alkylirten, beziehungsweise acetylirten Amido- und Hydroxylderivate die Eigenschaft, Brom mit grosser Leichtigkeit an Stelle von Wasserstoff zu setzen. Das Brom nimmt dabei immer die o- und p-Stellung zu der NH<sub>2</sub>- und OH-Gruppe ein, wie dies bereits früher bekannt und von C. Langer<sup>3)</sup> in ausgedehnterem Maasse für die Amidogruppe bestätigt wurde. Keiner der gewöhnlichen Substituenten, wie CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen, SO<sub>3</sub>H, COOH,

---

1) Diese Zeitschrift **32**, 30.

2) Journ. f. prakt. Chemie **48**, 75 u. 315, **49**, 540, **50**, 347 u. 367, **52**, 417.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 1068 u. 1728.