

Methode um Chlor und Brom quantitativ zu scheiden.

Von

Dr. Emil Berglund.

Die Methoden für die quantitative Scheidung von Chlor und Brom, welche bisher vorgeschlagen wurden, haben nicht den erzielten Erfolg gehabt (mit Rücksicht auf den Werth der von Vortmann neuerdings vorgeschlagenen Methode*) siehe folgenden Aufsatz.) Bei der Bestimmung von Chlor und Brom neben einander war man deshalb auf bekannte indirecte, aber darum auch umständliche und, insbesondere bei niedrigem Bromgehalt, weniger genaue Methoden angewiesen. Die nachstehend angegebene directe Methode scheint allen Anforderungen an Einfachheit und Schärfe zu entsprechen.

Gründe für die Methode.

Sie sind zunächst Folgende: 1) Eine Mischung von saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat einer Lösung von Bromid beigemischt macht alles Brom frei, während dieselbe Mischung gar keinen Einfluss auf Chlorid hat. — 2) Freies Brom kann leicht und vollständig vermittelt eines Luftstromes aus einer Lösung ausgetrieben werden.

Die Richtigkeit dieser Sätze wurde durch folgende Versuche bestätigt:

Versuch 1. Eine Lösung von 0,2 g KBr wurde mit Ueberschuss von saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat vermischt und ein kräftiger Luftstrom wurde durch die Mischung geleitet; nach drei Viertelstunden war sie vollständig frei von Brom.

Versuch 2. Eine Kochsalzlösung mit einem Chlorgehalt entsprechend 8,5 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit Ueberschuss von saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat vermischt, worauf eine Stunde lang Luft durch die Mischung geleitet wurde. Bei danach vorgenommener Titrirung auf Chlor wurden 8,5 cc Silberlösung verbraucht.

Versuch 3. Dieselbe Mischung wie im zweiten Versuche wurde während 7 Stunden von Luft durchströmt; bei der Titrirung auf Chlor wurden 8,5 cc Silberlösung verbraucht.

Versuch 4. Durch eine Mischung von derselben Zusammensetzung wie im Versuche 2 wurde fünf Stunden Luft geleitet und nach vierund-

*) Diese Zeitschrift 22, 565.

zwanzigstündiger Ruhe ausserdem noch eine halbe Stunde; bei der Titrirung wurden 8,5 cc Silberlösung verbraucht.

Versuch 5. Eine Mischung von derselben Zusammensetzung wie im Versuch 2 wurde zehn Minutem über offenem Feuer zum Kochen erhitzt. Bei darnach vorgenommener Titrirung auf Chlor wurden 8,5 cc Silberlösung verbraucht.

Indess, bevor eine analytische Methode auf obige Sätze gegründet wurde, musste man entscheiden, wie weit die Beständigkeit des Chlorids gegenüber KHSO_4 und KMnO_4 vielleicht vermindert wird durch Vorhandensein von Bromid.

Versuch 6. Kochsalzlösung mit einem Chlorgehalt entsprechend 8,5 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit 0,1 g KBr und Ueberschuss von KHSO_4 und KMnO_4 vermischt und ein starker Luftstrom wurde 7 Stunden lang durch die Mischung geleitet. Bei der Titrirung im Rest auf Chlor wurden 8,5 cc Silberlösung verbraucht.

Versuch 7. Eine Kochsalzlösung mit einem Chlorgehalt entsprechend 0,1135 g AgCl wurde mit 0,3 g Bromkalium, saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat vermischt und ein rascher Luftstrom wurde durch die Mischung geleitet. Nach einer Stunde war das Brom vollständig ausgetrieben und die übriggebliebene Lösung ergab 0,113 g AgCl.

Versuch 8. Eine Mischung von Kochsalz und Bromkalium mit einem Chlor- und Bromgehalt entsprechend 0,3405 g AgCl und 0,171 g AgBr wurde mit Ueberschuss von KHSO_4 und KMnO_4 versetzt. Der Luftstrom wurde ganz langsam durch die Mischung geleitet; das fortgehende Brom wurde mit Natronlauge absorbirt (siehe unten). Das Austreiben des Broms nahm 5 Stunden in Anspruch. Das Resultat war: 0,336 g AgCl und 0,175 g AgBr. Ein wenig Chlor war also frei gemacht worden.

Versuch 9. Eine Mischung von Kochsalz und Bromkalium mit einem Chlor- und Bromgehalt entsprechend 0,227 g AgCl und 0,171 g AgBr wurde mit KHSO_4 und KMnO_4 versetzt. — Die Mischung wurde von einem kräftigen Luftstrom durchströmt, welcher in $\frac{3}{4}$ Stunden das Brom austrieb, welches mit NaOH absorbirt wurde. Das Resultat war: 0,2275 g AgCl und 0,170 g AgBr.

Versuch 10. Kochsalz- und Bromkaliumlösung mit einem Chlor- und Bromgehalt entsprechend 0,454 g AgCl und 0,171 g AgBr wurde mit Ueberschuss von KHSO_4 und KMnO_4 versetzt. Der Luftstrom

(mässig stark) trieb in $1\frac{1}{2}$ Stunden das Brom aus. Das Resultat war: 0,455 g Ag Cl und 0,171 g Ag Br.

Aus diesen Versuchen (insbesondere aus No. 8 im Vergleich mit den übrigen) erhellt also, dass das Vorhandensein von Bromid wirklich die Beständigkeit des Chlorids vermindert (es bildet sich vermuthlich Chlorbrom), obschon die Wirkung erst nach Verlauf einer längeren Zeit bemerkbar wird: in den ersten $1\frac{1}{2}$ Stunden hält sich das Chlorid unzersetzt und noch nach Verlauf von 5 Stunden ist der Verlust von Chlor recht unbedeutend. — Im sechsten Versuche fand kein merkbarer Verlust von Chlor statt, obgleich der Luftstrom 7 Stunden in Wirksamkeit war. — Dieses war natürlich durch die Lebhaftigkeit des Luftstromes bedingt (siehe Versuch), welcher zweifelsohne hinreichend war, schon in der ersten Stunde das Brom auszutreiben; hernach kann der Luftstrom ohne Verlust von Chlor fast willkürlich lange fortgesetzt werden (siehe Versuch 3 und 4).

In welchem Maasse die Concentration der Probelösung auf den Verlauf einwirkt, ersieht man aus folgenden Versuchen.

Versuch 11. 1 g Kochsalz wurde in 50 cc Wasser gelöst und in dem Kolben f (siehe Fig. 38 auf pag. 188) mit Ueberschuss von $\text{KH S}\Theta_4$ und $\text{K Mn}\Theta_4$ versetzt. In das Absorptionsrohr h wurde angesäuerte Silberlösung gefüllt. Darnach wurde der Luftstrom durchgeleitet. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden war die Silberlösung noch vollkommen klar, das heisst Chlor war nicht ausgeschieden. — Nun wurde weiter in den Kolben f 1 g Na Cl eingeführt und der Versuch wurde fortgesetzt wie vorher. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden zeigte sich noch keine Trübung im Absorptionsrohre. Der Kochsalzgehalt wurde nun bis zu 3 g auf 50 cc Wasser vermehrt. Nachdem der Versuch noch $\frac{3}{4}$ Stunden fortgesetzt worden war, zeigte sich eine schwache Opalisirung in der Silberlösung: Chlor begann also ausgetrieben zu werden. — Aber noch nach 2 Stunden war die Trübung sehr schwach. Eine Concentration von 3 auf 50 scheint also (bei Nichtvorhandensein von Bromid) ungefähr die Grenze für die Beständigkeit von Chloridlösung zu sein — gegenüber $\text{KH S}\Theta$ und $\text{K Mn}\Theta_4$.

Bei Vorhandensein von Bromid kann man die Concentration nicht so weit treiben, ohne zu riskiren, dass ein wenig Chlor frei gemacht wird, was übrigens nach Versuch 8 zu erwarten war.

Versuch 12. 2 g Na Cl und K Br mit einem Bromgehalt entsprechend 0,0427 g Ag Br wurden in 25 cc Wasser gelöst (Concentration also ungefähr 1 auf 12,5), mit Ueberschuss von $\text{KH S}\Theta_4$ und

K MnO_4 versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stunden lang ein Luftstrom durchgeleitet. Das Brom wurde absorbiert. Aus der Absorptionsflüssigkeit erhielt ich eine Silberfällung von 0,054 g, enthaltend somit ungefähr 0,011 g Ag Cl.

Versuch 13. 1 g Na Cl und K Br mit einer Brommenge entsprechend 0,0427 g Ag Br wurde in 25 g Wasser gelöst und behandelt wie im Versuch 12. Das Resultat war 0,044 g Ag Br.

Versuch 14. Dieselbe Menge Na Cl und K Br, wie im Versuch 13, wurde in 50 cc Wasser gelöst und in gewöhnlicher Weise behandelt. Das Resultat war 0,0425 g Ag Br. Eine Concentration von 1 auf 50 kann also unter allen Verhältnissen als Schutz gegen Verlust von Chlor angesehen werden. Die Concentration bei den Versuchen 1—10 war ungefähr 1 auf 75.

Von Interesse schien es mir auch zu sein zu erfahren, wie weit Nitrat auf Grund der oxydirenden Kraft desselben irgend welchen Einfluss auf den Verlauf ausübt.

Versuch 15. Kochsalzlösung mit einem Chlorgehalt entsprechend 8,5 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit 1 g K N O_3 gemischt und auf die gewöhnliche Weise behandelt. Der Luftstrom wurde 7 Stunden lang durch die Mischung geleitet. Bei Titrirung auf Chlor im Rest wurden 8,2 cc Silberlösung verbraucht. Ein wenig Chlor war also frei gemacht worden.

Versuch 16. Dieselbe Mischung wie im Versuch 15. Dauer des Luftstromes $1\frac{1}{2}$ Stunden. Bei der Titrirung wurden 8,5 cc Silberlösung verbraucht; — also kein Verlust.

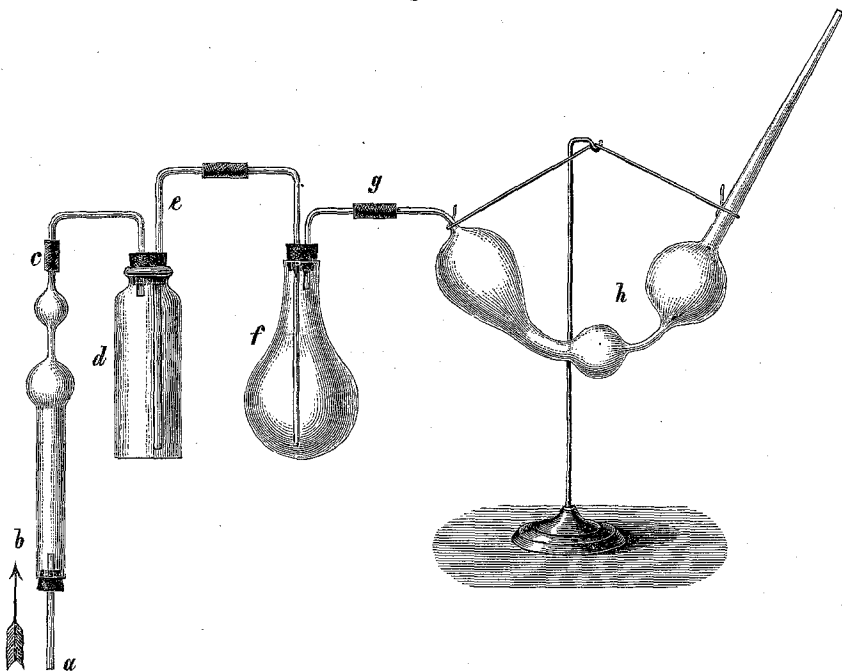
Versuch 17. Eine Mischung von Kochsalz und Bromkalium mit einem Bromgehalt entsprechend 9,5 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit 1 g K N O_3 und Ueberschuss von K H S O_4 und K MnO_4 versetzt. Langsamer Luftstrom; Brom wurde absorbiert (siehe unten). Nach 5 Stunden wurde auf Brom titriert, wobei 9,7 cc Silberlösung verbraucht wurden; ein wenig Chlor war also ausgetrieben worden.

Versuch 18. Eine Mischung von Bromkalium und Chlornatrium mit einem Chlorgehalt entsprechend 0,227 g Ag Cl wurde mit 1 g K N O_3 versetzt und in gewöhnlicher Weise behandelt. Brom wurde in einer Stunde ausgetrieben. Bei der Bestimmung von Chlor im Rest erhielt ich 0,227 g Ag Cl. Nitrat vermindert also die Beständigkeit des Chlorids, aber auf gleiche Weise wie Bromid; erst nach Verlauf einiger Zeit (wenigstens über $1\frac{1}{2}$ Stunden; siehe Versuch 16) ist die Wirkung bemerkbar.

Ich machte auch einen Versuch, um* zu erfahren, in wie weit man mit Vortheil durch Erwärmung die Austreibung von Brom beschleunigen könnte (vergl. Versuch 5).

Versuch 19. Eine Lösung von Kochsalz mit einem Chlorgehalt entsprechend $8,5 \text{ cc } \frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit $0,1 \text{ g KBr}$ und mit Ueberschuss von KHSO_4 und KMnO_4 vermisch. Die Mischung wurde auf einem Wasserbade erwärmt und ein langsamer Luftstrom durch dieselbe geleitet. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde war das Brom ausgetrieben.

Fig. 38.



Bei der Titrirung auf Chlor im Rest wurden $8,2 \text{ cc}$ Silberlösung verbraucht. Der Versuch ergab also ein unbefriedigendes Resultat.

Was die Schnelligkeit anbelangt, mit welcher Brom aus einer Lösung ausgetrieben wird, so ist es klar, dass diese um so grösser ist, je geringer das Volum der Lösung und je stärker der Luftstrom ist. Aber das Volum der Probelösung kann nicht willkürlich klein gemacht werden: nach den Versuchen 12–14 darf die Concentration nicht wesentlich 1 auf 50 übersteigen, sofern man mit Sicherheit Verlust von Chlor vermeiden will. Hat man die Absicht das Brom ab-

sorbiren zu lassen, so kann natürlich die Stärke des Luftstromes auch nicht willkürlich gemacht werden. — Durch zahlreiche Versuche habe ich gefunden, dass man mit der einfachen Anordnung für die Absorption, wie sie Fig. 38 zeigt, einen Luftstrom anwenden kann entsprechend fast $\frac{1}{2}$ l Luft in der Minute, ohne dass etwas Brom unabsorbirt weggeht. Bei meinen Versuchen hat er in der Regel ungefähr $\frac{1}{3}$ l in der Minute entsprochen. Mit einem Luftstrome von letztgenannter Stärke und unter Anwendung einer Flüssigkeitsmenge von höchstens 50 cc (unberechnet KH SO_4 und K MnO_4 Lösungen) von obengenannter Concentration kann man unter allen Umständen das Brom in höchstens $1\frac{1}{2}$ Stunden vollständig austreiben. Hat man nicht die Absicht das Brom aufzufangen, so kann die Stärke des Luftstromes natürlich fast willkürlich grösser gemacht werden als die angegebene.

Ausführung der Analyse.

Der Apparat, den ich bei Ausführung meiner Versuchsanalysen, wie auch bei obengenannten Versuchen angewandt habe, ist in nebenstehender Fig. 38 wiedergegeben. — Bei a wird die Luft eingeführt; b—c ist ein mit Baumwolle gefülltes Rohr zur Reinigung derselben; d ist eine hohe und schmale Flasche zur Aufnahme der Permanganatlösung. Das lange Rohr e kann in dem Kork auf und nieder geschoben werden, wodurch man die Menge Permanganatlösung leicht abmessen kann, welche der Luftstrom aus d nach f überführen soll. In f, welches ein gewöhnlicher kleiner Rundkolben ist — (ein höheres und schmäleres Gefäss wäre ohne Zweifel dienlicher) wird die Probelösung gebracht, h ist ein gewöhnliches Absorptionsrohr, enthaltend Natronlauge zur Aufnahme von Brom; ist die Lösung hinreichend verdünnt (1 Na O H auf 50 Wasser), so geht das Brom ausschliesslich in Bromnatrium und unterbromigsaures Natrium über. Bromat bildet sich nicht. Um nun zu bestimmen, wieweit die Absorption von Brom vollständig ist, verbinde ich mit der Spitze des Absorptionsrohres ein gebogenes Glasrohr, welches entweder in ein Proberohr mit Silberlösung ausmünden muss, — oder in ein grosses bedecktes Becherglas, welches ein wenig Ammoniak enthält. Das Brom gibt natürlicher Weise im ersteren Falle eine weisse Trübung, im letzteren Falle lässt die geringste Spur von Brom leicht zu sehende weisse Rauchwolken von Bromammonium entstehen.

Um den nöthigen Luftstrom zu erhalten, habe ich theils Gasometer, theils ein gewöhnliches Wassergebläse benutzt.

Die bei den Analysen und Versuchen angewandten Reagentien sind vorzüglich Folgende gewesen:

Kaliumpermanganat in einer Lösung von 1 auf 50; saures Kaliumsulfat in einer Lösung von 1 auf 10. Bevor das Sulfat gelöst wird, muss man sich durch Umschmelzen desselben überzeugen, dass es nicht überschüssige Schwefelsäure enthält. Sonst kann man $\frac{1}{5}$ der Lösung mit Na_2CO_3 neutralisiren und darnach die übrigen $\frac{4}{5}$ hinzumischen.

Natriumhydroxyd für die Absorption von Brom in einer Lösung von 1 auf 50—60.

Bei der Analyse einer Chlor und Brom enthaltenen Mischung ist aus den oben angegebenen Gründen die Menge der zur Untersuchung nöthigen Substanzen nicht ohne Einfluss auf die Verfahrungsweise. — Denn nach den Versuchen 12—14 darf die Concentration der Probelösung 1 auf 50 nicht übersteigen, und nach den Versuchen 6—10 muss Brom innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden aus der Lösung ausgetrieben sein; aber dies lässt sich nur mit Sicherheit erreichen, wenn die Menge der Probelösung höchstens 50 cc beträgt, unter der Voraussetzung, dass das Brom absorbirt werden soll. Unter solchen Verhältnissen ist es klar, dass man im Allgemeinen nur bei Anwendung von höchstens 1 g Substanz unmittelbar ein ganz zuverlässiges Resultat erhalten kann. — Wir wollen deshalb erst die Verfahrungsweise bei der Analyse von höchstens 1 g Substanz beschreiben. Was bei Anwendung von grösseren Substanzmengen noch zu bemerken ist, kann hernach leicht angegeben werden.

I. Die zur Analyse nöthige Substanzmenge ist höchstens 1 g.

A. Bei Absorption von Brom.

Die abgewogene Substanz wird in den Kolben f gebracht (siehe Fig. 38) und in Wasser gelöst, so dass die Concentration höchstens 1 auf 50 beträgt und so dass die Flüssigkeitsmenge 50 cc nicht übersteigt. Ist die Reaction der Lösung sauer oder alkalisch, so wird sie mit Natronlauge oder mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Darnach wird ein Ueberschuss von saurem Kaliumsulfat zugesetzt. Bei untenstehenden Beleganalysen (ausser No. 9) habe ich 15 bis 25 cc Lösung angewandt, entsprechend 1,5 bis 2,5 g KHSO_4 , aber bei hohem Bromgehalt muss natürlicher Weise mehr hinzugesetzt werden. — Nach-

dem die Natronlauge in das Absorptionsrohr und die Kaliumpermanganatlösung in die Flasche d gebracht ist, wird der Apparat zusammengesetzt wie die Figur zeigt; das lange Rohr e stellt man nach der Menge Permanganatlösung, welche man nach f übergeführt haben will. Sodann wird der Luftstrom hinzugelassen, der so stark gemacht wird, wie es mit einer vollständigen Absorption des Broms vereinbar ist. Wie erwähnt, ist eine Stärke, entsprechend ungefähr $\frac{1}{3}$ Liter Luft in der Minute, geeignet, aber man braucht sie gar nicht mit besonderer Genauigkeit so abzupassen; denn die genannte Stärke kann ohne Gefahr bedeutend vermehrt und vermindert werden. — Passend ist es doch, wenigstens das erste Mal zur Controle der Stärke des Luftstromes ein Gasometer von bekanntem Inhalt anzuwenden, — aber später kann man nach dem Augenmaass urtheilen; so habe ich es bei allen Versuchsanalysen gethan. Beim Gebrauch von $\frac{1}{3}$ Liter Luft in der Minute folgen die Luftblasen im Absorptionsrohre so hastig auf einander, dass man sie nicht zählen kann. — Die Mischung in f muss einen Ueberschuss von Permanganat enthalten. Sollte die Farbe angeben, dass dieses nicht der Fall ist, so schiebe man das Rohr e tiefer, wodurch natürlicher Weise mehr Permanganatlösung übergeführt wird. Allzugrosser Ueberschuss muss jedoch vermieden werden, damit die folgende Behandlung nicht unnöthiger Weise erschwert wird. — Wenn der Luftstrom $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde in Wirksamkeit gewesen ist (abhängig von der Flüssigkeitsmenge) wird er unterbrochen, die Kautschukverbindung bei g wird geöffnet und ein Paar Tropfen Ammoniak werden mittelst einer kleinen Pipette in das Absorptionsrohr eingeführt; darnach wird der Apparat auf's Neue zusammengesetzt, der Luftstrom wird hinzuleitet, im Anfange langsam (bis die Stickstoff-Entwicklung aufgehört), später mit derselben Stärke wie vorher. — Der Zweck des Zusatzes von Ammoniak ist theils das in der Absorptionsflüssigkeit gebildete Hypobromit zu reduciren ($3 \text{ Na Br } \Theta + 2 \text{ H}_3 \text{ N} = 3 \text{ H}_2 \Theta + \text{N}_2 + 3 \text{ Na Br}$), theils bestimmen zu können, wie weit das Brom vollständig ausgetrieben ist. Enthält nämlich der Luftstrom Bromdämpfe, so wird mit $\text{H}_3 \text{ N}$ in dem Absorptionsrohre ein leicht sichtbarer weisser Rauch von $\text{H}_4 \text{ NBr}$ gebildet. — Entsteht ein solcher, so lässt man den Luftstrom ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde fortgehen, fügt wieder einige Tropfen Ammoniak hinzu u. s. w.; $\frac{1}{4}$ Stunde nachdem Rauchwolken sich nicht länger bilden, ist das Brom sicher ausgetrieben. Ist der Inhalt in f frei von Brom, so wird der Apparat aus einander genommen. Der In-

halt des Absorptionsrohres wird in ein Becherglas gefüllt und das Brom, welches vollständig in Form von Bromid vorhanden ist, wird in gewöhnlicher Weise durch Silbersalz bestimmt. Die Flüssigkeit im Kolben f wird mit etwas Alkohol versetzt und gelinde erwärmt, bis das Permanganat zerstört ist, wonach man filtrirt und das Chlor im Filtrat mit Silbersalz bestimmt. Soll Chlor durch Titrirung bestimmt werden, so empfiehlt es sich, ehe das Manganhyperoxyd abfiltrirt wird behufs Neutralisirung reinen kohlensauren Kalk in geringem Ueberschuss zuzusetzen; dies ist bequemer als das Filtrat mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren.

B. Ohne Absorption von Brom.

Bei sehr hohem Bromgehalt kann es zweckmässig sein, das oben angegebene Verfahren dahin abzuändern, dass man das Brom indirect bestimmt, das will sagen, als den Unterschied zwischen Chlor und der Summe von Chlor und Brom. Man kann da, weil Brom nicht absorbt werden soll, den Luftstrom fast willkürlich stark machen und damit den Verlauf wesentlich beschleunigen. — Das Absorptionsrohr h enthält in solchem Falle Ammoniak, aber man fügt es dem übrigen Apparate nicht an, bevor der Luftstrom $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde in Wirksamkeit gewesen ist. Nach dem Ausbleiben von weissen Rauchwolken im Absorptionsrohre kann man hernach leicht bestimmen, wann das Brom ausgetrieben ist. — Vergleiche oben A. — In dem bromfreien Rest in f wird das Chlor bestimmt wie oben beschrieben. Wird darnach in einer willkürlichen Menge der ursprünglichen Substanz die Summe von Chlor und Brom bestimmt, so erhält man natürlicher Weise den Bromgehalt aus dem Unterschiede zwischen beiden Bestimmungen.

Wenn das Brom nicht absorbt wird, so kann der Apparat vereinfacht werden: die Probelösung wird in eine gewöhnliche, offene Flasche aufgenommen, in welche das Rohr für den Luftstrom eingesetzt wird. Saures Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat werden ohne weiteres nach Bedürfniss eingegossen.

Bei sehr hohem Bromgehalt kann es übrigens auch bei Anwendung von höchstens 1 g Substanz passend sein, das unter II B. Vorgeschriebene zu beobachten, das heisst die Permanganatlösung successive in die Probelösung einzuführen etc.

II. Die für die Analyse nöthige Substanzmenge ist grösser als 1 g.

A. Chlor ist überwiegend.

In diesem Falle kann man durch die oben beschriebene Behandlung im Allgemeinen nicht unmittelbar ein vollständig befriedigendes Resultat erreichen; denn entweder wird die Probeflösung zu concentrirt oder ihr Volum wird zu gross, um das Brom innerhalb der gehörigen Zeit austreiben zu können. Aber durch Wiederholung des unter I A beschriebenen Verfahrens kann ein befriedigendes Resultat erhalten werden. — Man geht auf folgende Weise zu Wege: Die für die Bestimmung von Brom nöthige Substanzmenge wird in den Kolben f gebracht (siehe Figur 38), in 15—25 Theilen Wasser gelöst, wenn nöthig neutralisirt und mit Ueberschuss von saurem Kaliumsulfat versetzt. — Der Apparat wird zusammengesetzt wie in I A beschrieben. — Wenn die Permanganatlösung vom Luftstrom nach f übergeführt ist, wird allmählich alles Brom und ein kleiner Theil von Chlor frei gemacht, fortgeführt und absorbirt in h. Nachdem der Luftstrom so lange in Wirksamkeit gewesen ist, dass alles Brom sicherlich ausgetrieben ist (4 Stunden sind unter allen Umständen hinreichend) wird der Apparat auseinander genommen und der Kolben f geleert; die chlorhaltige Lösung wird nicht aufbewahrt. — Darnach wird die Flüssigkeit aus dem Absorptionsrohre in den Kolben gebracht, einige Tropfen Ammoniak werden hinzugesetzt um Hypobromit zu reduciren und die Mischung wird gekocht bis der Ueberschuss von Ammoniak verdunstet ist. Wenn die Flüssigkeit abgekühlt ist, wird sie mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt (bei der Neutralisirung lege ich ein kleines Stück Lackmuspapier in die Flüssigkeit) und darnach ganz so behandelt wie in I A beschrieben. Nun wird nur Brom ausgeschieden, welches nach Reduction des Hypobromites in gewöhnlicher Weise bestimmt wird. Den Chlorgehalt lernt man natürlich aus dem Unterschiede zwischen dem Brom und der Summe von Chlor und Brom kennen, welche in einer besonderen Probe bestimmt wird. Man kann auf oben beschriebene Weise, wie aus den Probeanalysen erhellt, mit genügender Schärfe Brom bestimmen auch bei sehr kleinem Gehalte.

B. Brom ist überwiegend.

In diesem Falle beachte man hauptsächlich, dass die Kaliumpermanganatlösung nicht auf einmal in Ueberschuss der mit saurem Kalium-

sulfat angesäuerten Probelösung zugefügt wird, sondern successive, und dass zwischen jedem Zusatz das freigemachte Brom ausgetrieben wird. — Ausserdem muss man natürlicher Weise zusehen, dass saures Kaliumsulfat in hinreichender Menge zugesetzt wird. Man kann die Probe in 15 bis 25 Theilen Wasser lösen; — denn da der Chlorgehalt so niedrig ist, wie hier vorausgesetzt werden muss, und da das Brom successive ausgetrieben wird, so vermindert sich, wenn der eigentliche Ueberschuss von Kaliumpermanganat zugesetzt wird, die Concentration der Lösung mit Rücksicht auf Chlorid und Bromid in jedem Falle bis zu 1 auf 50. Wenn das Brom vollständig ausgetrieben ist, wird das rückbleibende Chlor so bestimmt wie es in I A beschrieben ist. — Dass Brom für die Bestimmung nicht absorbtirt wird, ist klar. Der Bromgehalt geht hervor aus dem Unterschiede zwischen Chlor und der Summe von Chlor und Brom. Weil das Brom hier nicht absorbtirt wird, so macht man den Luftstrom sehr kräftig. Die gleiche Vereinfachung des Apparates wie unter I B. angegeben, kann natürlicher Weise auch hier vorgenommen werden.

Beleg-Analysen.

Bei den Analysen habe ich folgende Probelösungen angewandt:

- a) Kochsalzlösung mit einer Chlormenge in 10 cc, entsprechend 0,1135 g
- b) Bromkaliumlösung » » Brommenge » 10 cc, » 0,171 g
- c) » » » » » 10 cc, » 0,0427 g

Analyse I. 20 cc von Lösung a) + 10 cc von Lösung b) + KH SO_4
+ K Mn O_4 . Behandlung nach I A.

Resultat: = 0,2275 g statt 0,227 g
= 0,170 » » 0,171 »

Analyse II. 20 cc von Lösung a) + 20 cc von Lösung b) + etc.
Behandlung nach I A.

Resultat: = 0,227 g statt 0,227 g
= 0,342 » » 0,342 »

Analyse III. 10 cc von a) + 30 cc von b) + etc. Behandlung
nach I A. Brom wurde nicht absorbtirt.

Resultat: 0,113 g statt 0,1135 g

Analyse IV. 10 cc von a) + 30 cc von b) + etc. Behandlung
nach I A.

Resultat: = 0,1145 g statt 0,1135 g
= 0,511 » » 0,513 »

Das Brom scheint nicht vollständig ausgetrieben zu sein.

Analyse V. 40 cc von a) + 10 cc von b) + etc. Behandlung nach I A.

Resultat: = 0,455 g statt 0,454 g

= 0,171 » » 0,171 »

Analyse VI. 20 cc von a) + 10 cc von b) + 1 g KNO_3 + etc.

Behandlung nach I A. Brom wurde nicht absorbiert.

Resultat: = 0,227 g statt 0,227 g

Analyse VII. 20 cc von a) + 20 cc von b) + 1 g KNO_3 + etc.

Resultat: = 0,228 g statt 0,227 g

= 0,340 » » 0,342 »

Das Brom scheint nicht ganz ausgetrieben zu sein.

Analyse VIII. 1 g Na Cl + 10 cc von Lösung c) + etc. Behandl. nach I A.

Resultat: = 0,0425 g statt 0,0427 g

Analyse IX. 10 cc von a) + 1,2 g KBr + etc. Behandlung nach II B.

Resultat: = 0,114 g statt 0,1135 g

Analyse X. 5 g Na Cl + 10 cc von c) + etc. Behandlung nach II A. Dauer des Luftstromes bei der ersten Behandlung drei Stunden.

Resultat: = 0,0415 g statt 0,0427 g

Analyse XI. 10 g Na Cl + 10 cc von c) + etc. Behandlung nach II A; Dauer des Luftstromes bei der ersten Behandlung: 4 Stunden.

Resultat: = 0,0425 g statt 0,0427 g

Obige Beleganalysen sind nicht einer grösseren Zahl solcher entnommen, es sind die einzigen, welche ausgeführt sind. Keine Analyse ist also missglückt, wenn auch das Resultat von einigen (IV und VII) etwas zu wünschen übrig lassen kann.

Die Methode passt, wie es scheint, ganz besonders zur Bestimmung von sehr kleinen Mengen von Brom und würde deswegen anwendbar sein zum Beispiel bei einer Revision der Angaben vom Bromgehalte des Seewassers, — welche unter sich ziemlich widersprechend sind. — Bei einem flüchtigen Versuche, den ich mit Wasser des Kattegats (in der Nähe von Marstrand) machte, schien der Bromgehalt bedeutend niedriger zu sein (im Verhältniss zum Chlorgehalt), wie gewöhnlich angegeben wird. In Ermangelung passenden Versuchsmaterials musste ich, wenigstens bis auf weiteres, von einer näheren Untersuchung absehen.

Gothenburg, Handelsinstitut, den 6. Dezember 1884.