

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur. «Die elektrometrische Maßanalyse» behandelt Erich Müller¹⁾ in der neuerdings von Th. Steinkopff herausgegebenen Schriftenreihe²⁾. In einem etwa die Hälfte des Heftes beanspruchenden theoretischen Teil werden die Grundlagen der elektrometrischen Messmethoden kurz auseinander gesetzt. Weiterhin folgen dann kurze Beschreibungen der einzelnen Methoden, und schliesslich wird eine Zusammenstellung sämtlicher bisher in der Literatur angegebenen Verfahren zur Titration auf elektrischem Wege gegeben.

Da es sich hierbei zum grossen Teil um ausländische Literatur handelt, dürfte namentlich diese Zusammenstellung vielen willkommen sein. Ob der theoretische Teil und die allgemeinen Angaben über die Methodik auch den auf diesem Gebiet noch völlig unerfahrenen Chemiker in die Lage versetzen können, elektrometrische Titrationsen mit Erfolg selbständig auszuführen, lassen wir dahingestellt. Für jeden, der sich mit derartigen Untersuchungen schon beschäftigt hat, stellt das Buch eine sehr wertvolle Zusammenstellung aller in Betracht kommenden Fragen dar.

L. Fresenius.

Bestimmung der Halogene. Der Verwendung von verdünnter Salpetersäure zur Erkennung und Bestimmung von Chloriden neben Bromiden und zur Bestimmung von Jod, Brom und Chlor nebeneinander widmet R. M. Caven³⁾ einige Versuche. Als erste verwandten St. Benedict und J. F. Snell⁴⁾ diese Säure in Stärke einer 5 n-Lösung, fanden jedoch, dass diese freies Jod zu Jodsäure oxydiert und auch zu einer unscharfen Trennung von Brom und Jod führt. Verwendet man jedoch diese Säure in einer Verdünnung von 1 Vol. HNO₃ (1,42) zu 3 Vol. H₂O, so ist nicht nur die Erkennung von Chlor neben Brom und Jod, sondern auch deren Bestimmung scharf.

Trennung von Cl und Br. Zur Erkennung des Chlors kocht man ein kleines Volumen der konzentrierten Halogenalkalien mit 10 oder 15 *ccm* obiger Säure, wobei Brom austritt und leicht erkannt werden kann. Findet bei lange dauerndem Auskochen des Broms eine zu starke Einengung statt, so fügt man weitere Säure hinzu, um eine Oxydation von Chlor zu verhüten. Kleinere Mengen als 2 *mg* Brom entziehen sich der Beobachtung; man setzt dann zweckmässig etwas KJO₃ zu, welches Br bei gewöhnlicher Temperatur ausscheidet und durch gleichzeitiges Infreisetzen von $\frac{1}{5}$ seines Äquivalents an Jod eine Farbvertiefung hervorruft.

¹⁾ Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff (1921). — ²⁾ Vergl. diese Ztschr. 61, 53 (1922). — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 505 (1919). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 25, 809 (1903).

Zur Bestimmung des Chlors benutzt Caven einen 200 *ccm* Destillierkolben, dessen doppelt durchbohrter Kork einmal ein Thermometer bis in die Flüssigkeit (100 *ccm*, enthaltend 25 *ccm* der Salpetersäure und die Lösung der Halogenide), zum anderen einen Trichter trägt, dessen Ende den Boden des Gefäßes fast berührt. Das seitliche Ansatzrohr führt zu einer mit wenig H_2O beschickten Waschflasche und von dort zu einer Wasserstrahlpumpe. Man erhitzt unter langsamem Durchsaugen von Luft, bei 80° wird Brom frei, man kocht während 1 Minute, entfernt den Brenner und entfernt das Br durch einen lebhaften Luftstrom. Nach 5 Minuten ist die Lösung farblos und nach einer weiteren zur Titration nach Volhard fertig. Ein schnelles Erblässen der Lösung zeigt die Vollständigkeit der Oxydation an. Nach Titration der Gesamthalogenide lässt sich auch das Brom aus der Differenz bestimmen. Die erhaltenen Resultate sind gute; zur Verwendung kamen 0,1 bis 0,2 *g* KCl, wie KBr von Kahlbaum, welches sich nach der beschriebenen Methode als durch 0,085 % KCl verunreinigt erwies. Bei genauer Einhaltung der Angaben können stets genaue Resultate erzielt werden. Die Dauer einer Bestimmung ist kurz, wobei die Filtration des AgCl die längste Zeit beansprucht. Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung von KBr des Handels, jedoch weniger zur Bestimmung geringer Mengen von Brom in Chloriden, da Lösungen von $\frac{1}{2}$ -KCl beim Kochen mit Salpetersäure HCl abgeben.

Zur Bestimmung von Jodiden, Bromiden und Chloriden nebeneinander sind drei Operationen nötig: 1. Die Bestimmung der Gesamthalogenide, 2. die der Chloride und 3. die des Jodids oder die des Bromids und des Chlorids. Erstere der beiden Möglichkeiten ist aus praktischen Gründen vorzuziehen.

Die Bestimmung der Gesamthalogene erfolgt nach Volhard durch Titration in verdünnt salpetersaurer Lösung mit überschüssigem $AgNO_3$, Abfiltrieren der Silberhalogenide und Zurücknehmen des Überschusses mit Rhodanamon.

Zur Entfernung des Jods aus dem Halogengemisch wird dieses — in wenig Wasser gelöst — in die oben beschriebene Apparatur gebracht, mit 2 oder 3 *ccm* verd. H_2SO_4 angesäuert und 0,5 *g* reinstes $NaNO_2$, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt. Durch Kochen und Durchsaugen von Luft wird die Lösung vom ausgeschiedenen Jod befreit. Dann kann entweder das Gemisch von Bromid und Chlorid titriert oder das Brom, wie oben beschrieben, ausgekocht und das Chlorid allein titriert werden. $NaNO_2$ ist selten Cl-frei, so dass dessen Menge zuvor bestimmt werden muss.

Zur direkten Bestimmung des Jods zersetzt Caven die Jodide mit angesäuertem Eisenammoniumalaun, fängt aber nicht das freiwerdende Jod auf, sondern titriert das reduzierte Ferroeisen mit Bichromat unter Verwendung von $K_3Fe(CN)_6$ als Indikator. Es empfiehlt sich, dabei ein Zuviel an Eisenalaun zu vermeiden, damit nicht braunes Ferriferri-cyanid die grüne Farbe der Endreaktion verdeckt.

Ist auf diese Weise das Jodid direkt bestimmt, so sollte es möglich sein, unter Vermeidung des Cl-haltigen NaNO_2 die Abscheidung von Jod und Brom auf dem oben beschriebenen Wege zu bewerkstelligen, um dann das Chlorid zu titrieren. Für die Ansprüche einer qualitativen Trennung gelingt dies in der Tat. Das Gemisch der drei Halogenide wird mit der verd. HNO_3 gekocht und das ausgeschiedene J und Br abgesaugt. Geringe Spuren von Jodsäure, resp. AgJO_3 werden beim nachherigen Zusatz von AgNO_3 durch den grossen HNO_3 -Überschuss in Lösung gehalten. Für die quantitative Bestimmung eignet sich dies Verfahren aber nicht, da ein vollständiges Absaugen von Br und J, der Bildung von JBr wegen, nicht möglich ist, d. h. nur auf Kosten einer Zersetzung von HCl- und Cl-Abscheidung herbeigeführt werden kann. Dies wird durch einige Versuche belegt.

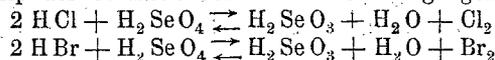
Zur Oxydation der Jodide empfiehlt Caven das von P. Jannasch und Fr. Zimmermann¹⁾ verwendete 30%ige H_2O_2 in essigsaurer Lösung (10 *ccm* einer 2 n-Essigsäure). Verwendet man statt dieser 2 *ccm* 2 n- H_2SO_4 , so gelingt die Entfernung des J etwas schneller; im allgemeinen genügen 5 Minuten.

Nachdem J auf diese Weise ausgetrieben ist, erfolgt die Entfernung des Br in verdünnt salpetersaurer Lösung, wie eingangs beschrieben. Darauf folgt die Titration des Cl und die Errechnung des Br-Gehaltes aus der Differenz.

Die angeführten Versuchsergebnisse sind gut; zur Verwendung kamen Gemische von je ca. 0,1 bis 0,2 g KCl, KBr und KJ. Die Dauer einer Analyse beansprucht nach Beendigung der Vorbereitung 1 Stde.

Die Anwendung von Selensäure zur Bestimmung von Brom neben Chlor in Halogensalzen empfehlen F. A. Gooch und P. L. Blumenthal²⁾. Die vorläufig ausgeführten Versuche gestatten, mit einiger Übung in 40 bis 50 Minuten 0,25 g Bromid neben 0,15 g Chlorid zu bestimmen.

Das Prinzip der Methode beruht auf den Vorgängen:



Durch Destillation eines Gemisches der linksstehenden Stoffe werden die Halogene frei und machen in KJ-Lösung eine äquivalente Menge J frei, das durch Titration mit Thiosulfat bestimmt wird. Dabei wird zunächst Brom in Freiheit gesetzt und erst, wenn bestimmte Konzentrationen erreicht sind, auch Chlor. Man kann also auf diese Weise Br von Cl trennen. Die Destillation erfolgt im Kohlensäurestrom aus einem Reaktionsgefäss, beschickt mit 5 *ccm* 40%iger Selensäure oder einem Gemisch von 1,8 g Natriumselenat³⁾ und 3 *ccm* H_2SO_4 (1:1),

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 48, 51 (1909). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 80, 161 (1913). — ³⁾ Siehe unten.

verdünnt mit 20 *ccm* H_2O und den Halogensalzen, in eine Schutzflasche, beheizt durch ein Ölbad auf 115 bis 120° und beschickt mit 2,5 *ccm* Selensäure und 10 bis 15 *ccm* H_2O oder 0,2 bis 0,3 *g* Selenat mit 1 bis 2 *ccm* H_2SO_4 (1:1) und 10 bis 15 *ccm* H_2O . Aus diesem Schutzgefäß gelangen die Dämpfe in eine durch Einstellen in Wasser gekühlte Vorlage, welche 3 bis 4 *g* *KJ* in 200 bis 250 *ccm* schwach angesäuertem Wasser enthält. Das Reaktionsgemisch wird in schwachem Sieden erhalten, bis sein Volumen nunmehr 10 bis 15 *ccm* beträgt.

Bei acht Versuchen schwankte der Fehler zwischen 0,0001 und 0,0011 *g* Brom.

Die Herstellung von Selensäure und Natriumselenat als Reagens zur Bestimmung von Brom in Halogensalzen empfiehlt P. L. Blumenthal¹⁾ in folgender Weise. 10 *g* SeO_2 werden in 75 bis 100 *ccm* Wasser gelöst und nach Zugabe von 6 *g* $KBrO_3$ und 4 *ccm* konz. HNO_3 bis zur Farblosigkeit erhitzt. Der Überschuss an HNO_3 wird durch Erhitzen der Flüssigkeit mit wenig $KBrO_3$ (bis auf Zusatz des Salzes keine Br-Abscheidung mehr stattfindet) fortgeschafft, die farblose Lösung schwach ammoniakalisch gemacht und siedend mit $Ba(NO_3)_2$ gefällt. Das gut mit warmem Wasser ausgewaschene Barselenat wird im Tiegel bei dunkler Rotglut geglüht. Ausbeute ca. 25 *g*. Versetzen in einem Porzellantiegel mit 5 *ccm* H_2SO_4 (1,8) und 20 *ccm* H_2O , 2 $\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbad erhitzen, verdünnen und abfiltrieren. Der Gehalt der Lösung an Selensäure wird nach Pierce bestimmt.

Natriumselenat. 105 *g* gepulvertes Selen werden mit 500 *g* Natriumperoxyd fein gemischt und in kleinen Portionen in einem Nickeltiegel bis zur klaren Schmelze geglüht. Nach dem Erkalten wird in Wasser gelöst, die vereinigten alkalischen Lösungen, die durch etwas gelöstes Ni grün gefärbt erscheinen, werden durch Asbest filtriert, zur Entfernung des $NaOH$ auf freier Flamme zum Sirup eingedampft und mit 97 bis 99%igem Alkohol in der Wärme erschöpft. Der Alkohol wird verjagt, der Rückstand in wässriger Lösung mit H_2SO_4 neutralisiert und das Selenat vom Sulfat durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Sulfat kristallisiert zuerst. Ausbeute 58% der Theorie.

Die Anwendung von Tellursäure bei der Bestimmung von Brom neben Chlor in Halogensalzen empfehlen F. A. Gooch und H. J. Cole²⁾. Diese Methode lehnt sich an die oben referierte mit Selensäure an, unterscheidet sich von dieser aber durch das Verhalten der Tellursäure, die unter den gegebenen Bedingungen aus den Bromiden nur unvollständig HBr frei macht, die sie dann zu Br oxydieren könnte. Man muss deshalb zunächst durch eine Schwefelsäure von solcher Konzentration, dass sie nicht selbst unter Entwicklung von SO_2 Halogen

¹⁾ Americ. Journ. Science. Silliman [4] 35, 93; Chem. Zentrbl. 84, 1. 1231 (1913). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 86, 401 (1914).

in Freiheit setzt, Bromwasserstoffsäure in Freiheit setzen, deren Oxydation zu Br dann die Tellursäure bewirkt. Die Tellursäure wurde aus in H_2O suspendiertem Tellur durch Einleiten von Chlor hergestellt. Die Apparatur ist die gleiche wie in obigem Referat, jedoch ohne die Schutzflasche. Durch Zusammenschmelzen und Glasschliffe ist die Verwendung von Gummi und Kork vermieden. Es werden die Halogensalze (0,0025 bis 0,5 g KBr und 0,1 bis 0,5 g KCl) nebst 1 g Tellursäure, 40 ccm Wasser und 10 ccm H_2SO_4 (1:1) destilliert, das Destillat im Kohlensäurestrom in 300 ccm 1 $\frac{0}{10}$ iger KJ-Lösung aufgefangen und mit $\frac{1}{50}$, resp. $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat titriert. Wichtig ist, dass das Reaktionsgemisch nur bis auf etwa 17 bis 18 ccm konzentriert wird. Die Operation erfordert 45 Minuten und gibt gute Resultate.

Zur Bestimmung von Jod in Mineralwässern und in Solen haben W. F. Baughman und W. W. Skinner¹⁾ die wichtigsten Methoden einer Prüfung und Bearbeitung unterzogen.

Von den verschiedenen Möglichkeiten, Jod nach erfolgter Oxydation mit $KMnO_4$ zu Jodat zu bestimmen, benutzten sie die von M. Gröger²⁾ vorgeschlagene Reduktion des überschüssigen Permanganates mittels Alkohol und verfahren, wie folgt. Die wässrige, 100 ccm betragende Lösung des Jodids oder Halogenidgemisches, die sich in einem Erlenmeyerkolben befindet, wird mit 1 ccm NaOH (4 g in 100 ccm) versetzt, zum Kochen erhitzt und nach Zusatz des Permanganats wieder bis zur Koagulation des MnO_2 erhitzt. Dann erfolgt die Zugabe der genügenden Menge Alkohol, worauf die wasserhelle Flüssigkeit durch einen Goochtiigel filtriert und der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Das Filtrat wird mit 1 bis 2 g KJ versetzt, mit HCl angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ Thiosulfat titriert. Die Resultate sind gute.

Diese schnelle Methode eignet sich jedoch nicht dazu, eine Brombestimmung anzuschliessen.

Die Destillation von Jod nach erfolgter Oxydation mittels K_2CrO_4 erwies sich in Übereinstimmung mit den Angaben anderer³⁾ als unbrauchbar, da die Zersetzung des Jodids nicht vollständig ist.

Der Verwendung von $Fe_2(SO_4)_3$ zur Zerlegung von KJ nach $Fe_2(SO_4)_3 + 2 KJ = 2 FeSO_4 + K_2SO_4 + J_2$ und gleichzeitiger Destillation des freiwerdenden Jods sind in Gegenwart von NaBr gewisse Grenzen gesetzt. Diese sind bedingt einmal durch die Bildung eines Gleichgewichtes zwischen Ferro- und Ferri Eisen und zum andern durch die Bildung von Jodbrom.

Wie die Versuche der Verfasser ergeben, lassen sich bis zu 0,1 g J als KJ allein oder in Gegenwart von 5 oder 10 g NaCl mittels 1,5 bis

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 11, 563 (1919). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 7, 52 (1894). — ³⁾ Friedheim u. Meyer, vergl. diese Ztschrift. 34, 753 (1895).

2,0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ aus einem Flüssigkeitsvolumen von 75 ccm nach 20 bis 30 Minuten quantitativ mit Dampf abdestillieren. Es lassen sich ferner 0,040 bis 0,100 g J in Form von KJ von 1 bis 2 g NaBr durch Destillation mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ohne Bromabspaltung oder Bildung von Jodbrom trennen. Bei Jodgehalten unter 0,040 g wird von der angegebenen NaBr-Menge Br abgespalten und wohl auch Jodbrom gebildet, da nicht genügend FeSO_4 gebildet wird. Sind endlich nur 0,002 bis 0,003 g J in Lösung neben 0,3 oder 0,4 g NaBr, so wird freies Br kaum gebildet, wohingegen Jodbrom mit dem J überdestilliert.

Zur Bestimmung von Jod neben viel Bromid muss eine doppelte Destillation ausgeführt werden. Wie die Versuche lehren, ist diese jedoch nicht nur schwierig und zeitraubend, sondern auch in ihren Ergebnissen weniger zufriedenstellend als die Permanganatmethode.

Von den zur Bestimmung von Brom in Mineralwässern und Solen vorgeschlagenen Methoden haben W. F. Baughman und W. W. Skinner¹⁾ eine von Wyss²⁾ angegebene einer näheren Untersuchung unterzogen. Danach werden Chloride und Bromide in konzentrierter Lösung mit überschüssiger Chromsäure (CrO_3) und einigen ccm H_2O_2 behandelt, wodurch Br frei gemacht und bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt wird. Man leitet es in eine KJ-Lösung, in der alsdann das freigemachte J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert werden kann.

Als Apparat dienen drei hintereinander geschaltete Gaswaschflaschen mit einfachen geraden Einleitungsrohren. Dasjenige der ersten, des Reaktionszylinders, endigt kurz über dem Kopfstück, so dass ein Trichter zum Einfüllen der Reagenzien mittels eines Stückes Gummischläuches aufgesetzt werden kann. Das Ableitungsrohr ist an das Einleitungsrohr der zweiten Flasche (des Absorptionsgefäßes) angeschmolzen, während die dritte Flasche, demselben Zweck dienend, nur durch Gummi verbunden ist. Das Reaktionsgefäß ist zur Hälfte mit Glasperlen gefüllt.

Wie durch 38 Versuche gezeigt wird, ist der von Wyss angegebene Weg, sowohl bei Anwendung von CrO_3 allein als auch bei Zusatz von H_2O_2 (3 %ig) nicht gangbar, um etwa 0,06 bis 0,2 g Br — als KBr — von 5 bis 10 g NaCl zu trennen. Entweder ist die Zersetzung infolge Bildung von CrO_2Cl_2 unvollständig oder es wird auch Cl in Freiheit gesetzt.

Zum Ziel führt nur eine doppelte Ausführung, indem die Halogene im Absorptionsgefäß zunächst nur zurückgehalten werden und die nun chloridarme, bromidreiche Lösung der nochmaligen Zersetzung durch CrO_3 unterworfen wird. Man verfährt wie folgt. Die evtl. durch Zusatz von Na_2CO_3 alkalisch gehaltene Sole wird bis fast zur Trockne eingedampft und der Rückstand so weit als möglich in das bereits mit einigen Glasperlen gefüllte Reaktionsgefäß gebracht. Alsdann wird die

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 11, 127 (19.0); 954 (1919). — ²⁾ Med. Klinik 24, 238 (1910).

erste Absorptionsflasche mit 20 *ccm*, die zweite mit 5 *ccm* einer Lösung von 1 *g* Na_2SO_3 und 0,2 *g* Na_2CO_3 in 25 *ccm* H_2O beschickt und der Inhalt beider auf 200 *ccm* verdünnt. Nach Zusammensetzen des Apparates wird ein schwacher Luftstrom durchgesaugt, eine Lösung von 15 *g* CrO_3 in 10 bis 12 *ccm* H_2O zugesetzt und mit weiteren 15 *ccm* H_2O die letzten Anteile der Substanz aus der Abdampfschale hinzugespült. Die Reagenzien werden gut durchgemischt, dann wird das Reaktionsgefäß durch einen Quetschhahn verschlossen und das Ganze unter einem leichten Unterdruck über Nacht belassen. Dann wird während 3 Stunden $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ *l* Luft pro Minute durchgesaugt und alle 30 Minuten 2 *ccm* H_2O_2 zugesetzt. Die zur Trockne verdampfte Absorptionslösung wird alsdann der gleichen Operation unterzogen, doch werden nun 10 *g* KJ in 200 *ccm* H_2O vorgelegt und das Durchsaugen nur 1 Stunde lang ausgeführt.

Die durch 10 Versuche belegte Methode gibt für 0,6 bis 0,8 *g* Br als KBr neben 5 bis 10 *g* NaCl mäßig gute Resultate.

Diese, wie auch die vorhergehende Arbeit der Verfasser enthalten eine kurze, aber nicht erschöpfende Zusammenstellung der in den letzten Jahren vorgeschlagenen Methoden zur Trennung der Halogenwasserstoffsäuren voneinander.

Zum Nachweis und zur Abscheidung der Chlorwasserstoffsäure in Gegenwart von Brom- und Jodsäure, sowie zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Brom- und Jodsäure in Gegenwart von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure benutzt A. Purgotti¹⁾ eine Methode, die darauf beruht, dass Silberbromat und -jodat sich in der Kälte mit KOH oder NaOH umsetzen, während die Silberhalogenide unverändert bleiben. Man fällt die zu untersuchende Lösung mit AgNO_3 und schüttelt den in HNO_3 unlöslichen Niederschlag in der Kälte mit KOH . Es gehen KBrO_3 und KJO_3 in Lösung. Das Filtrat wird mit 1 bis 2 *ccm* CS_2 versetzt und dann durch tropfenweisen Zusatz von SO_2 -Lösung reduziert. Ist Bromsäure zugegen, so tritt zuerst Gelbfärbung des CS_2 , ist Jodsäure zugegen, so tritt Violettärbung auf. Cyanverbindungen bleiben im Silberniederschlag. In ähnlicher Weise gelingt die quantitative Bestimmung. Man fällt die nach der Reduktion erhaltenen Bromide und Jodide nach dem Ansäuern mit AgNO_3 .

Schleicher.

Nachweis von Chloriden und Bromiden neben Rhodaniden. Die Frage des Nachweises von Chloriden in Gegenwart von Alkalisulfocyaniden ist von H. Cornimboeuf²⁾ behandelt worden. Sein Verfahren beruht auf der Fällung des Sulfocyanids durch ein Cu -Salz in Gegenwart eines Reduktionsmittels im Überschuss und bei Abwesenheit freier Mineralsäuren. Im Filtrat des abgeschiedenen

¹⁾ Gazz. chim. ital. 48. II, 63 (1918); durch Chem. Zentrbl. 90. II, 64^o (1911).
²⁾ Ann. Chim. anal. appl. 17, 329; Chem. Zentrbl. 83, II, 1751 (1912).