

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 101–104

Aufsatzeil

21. Mai 1918

Beiträge zur Gewichtsanalyse V<sup>1)</sup>.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 11./4. 1918.)

## V. Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.

Zu den Versuchen wurde annähernd  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure benutzt, deren HCl-Gehalt sehr genau bekannt war; es wurde nämlich reines trockenes Salzsäuregas in destilliertes Wasser geleitet und die Gewichtszunahme bestimmt. Die Lösung enthielt in 1000 ccm 3,60768 g HCl. Es gelangten Anteile von 100, 50, 10 und 1 ccm zur Abmessung; die letzteren 3 Lösungsproben wurden auf 100 ccm verdünnt. Als Fällungsmittel diente normale Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm im Überschuß genommen wurde. Das Fällen selbst und das Auswaschen des Niederschlages erfolgte in der weiter unten angegebenen Weise. Die berechnete Menge AgCl (Atomgewichte für 1916) ist 1418,04, 709,02, 141,80 und 14,18 mg, das Gewicht des bei 132° getrockneten Niederschlages betrug dagegen:

1419,3 mg	709,6 mg	141,8 mg	14,1 mg
1418,8 „	709,4 „	141,2 „	13,8 „
1419,4 „	709,8 „	141,3 „	14,2 „
1418,6 „	710,1 „	142,0 „	14,1 „
1418,4 „	709,7 „	141,6 „	13,8 „
1418,9 „	709,6 „	141,5 „	14,0 „
Mittel 1418,90 mg	709,70 mg	141,57 mg	14,00 mg

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Verbesserungswerte:

Gewicht d. Niederschlages	Verbesserungswert
1,50 g	— 0,9 mg
1,00 „	— 0,8 „
0,50 „	— 0,3 „
0,40 „	— 0,1 „
0,30 „	+ 0,1 „
0,20 „	+ 0,2 „
0,02 „	+ 0,2 „

Das bei 132° getrocknete Silberchlorid enthält nur Spuren von Wasser. Wurde nämlich eine gewogene Probe des getrockneten Niederschlages bis zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen, so betrug der Gewichtverlust 0,02%.

Es gelangten auch Versuche in Gegenwart fremder Salze zur Ausführung. Von der verdünnten Salzsäure (s. w. o.) wurden je 50 ccm abgemessen, 50 ccm Wasser hinzugefügt und in der Flüssigkeit vom fremden Salze je 0,5, 1,0 und 3,0 g gelöst; die weiter unten folgenden Zahlen beziehen sich auch hier auf wasserfreie Salze. Die schon an und für sich saure Lösung wurde nicht angesäuert, ausgenommen bei den Versuchen mit Ferrinitrat, wo vor dem Fällen zur Lösung 10 ccm n. Salpetersäure hinzugefügt wurden. Als Fällungsmittel gelangten 6,0 ccm n. Silbernitratlösung zur Anwendung. Anstatt 709,7 mg AgCl wurden die folgenden Mengen gefunden:

In Gegenwart von	0,5 g	1,0 g	3,0 g
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	709,3 mg	709,6 mg	710,0 mg
KNO <sub>3</sub>	709,7 „	709,2 „	708,6 „
NaNO <sub>3</sub>	709,4 „	709,4 „	710,3 „
KClO <sub>3</sub>	709,5 „	710,1 „	709,6 „
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	708,7 „	709,1 „	709,8 „
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	709,8 „	709,4 „	709,1 „
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	709,1 „	709,5 „	710,1 „
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	709,4 „	709,9 „	709,3 „
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	710,0 „	710,0 „	710,2 „
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	709,0 „	709,6 „	710,5 „
CuSO <sub>4</sub>	709,4 „	710,7 „	709,6 „
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	709,7 „	709,8 „	708,7 „
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	709,8 „	709,7 „	709,1 „
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	709,5 „	709,5 „	709,3 „

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46 u. 80 [1918].

Es zeigte sich also, daß keines der angewandten Salze eine wesentliche Störung verursacht. Die Bestimmung ist auch in Gegenwart von Ferrieisen einwandfrei. Es gelangt nämlich aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durchaus kein basisches Ferrisalz zur Ausscheidung; das von mancher Seite als nötig bezeichnete vorherige Abscheiden des Eisens ist also ganz zwecklos.

In Gegenwart von Ferrieisen wird die mit 10–20 ccm n. Salpetersäure angesäuerte, 100 ccm betragende Lösung mit einigen Kubikzentimetern starker Wasserstoffsuperoxydlösung (Perhydrol) versetzt, dann die Bestimmung ohne weiteres vorgenommen. Bei einem Versuch betrug z. B. der aus 50 ccm verdünnter Salzsäure (s. w. o.) in Gegenwart von 1,0 g Mohrschem Salz erhaltenen getrocknete Niederschlag 710,2 mg.

Die Versuche zeigten ferner, daß, wenn man die Bestimmung in Gegenwart von 25 oder 50 ccm n. Salpetersäure vornimmt (Raummenge der Lösung 100 ccm), das Gewicht des Niederschlages sich nicht merklich ändert (gefunden 710,4 und 708,9 mg AgCl). Überschüssiges Silbernitrat beeinflußt auch nicht das Ergebnis; wurde nämlich nach dem Fällen ein Überschuß von 0,5, 1,0 und 3,0 g Silbernitrat zu der Lösung hinzugefügt, so wog der getrocknete Niederschlag der Reihe nach: 710,2, 709,4 und 709,6 mg.

Es möge aber nicht unerwähnt bleiben, daß in Gegenwart von Quecksilber, ohne vorherige Entfernung des Quecksilbers, keine auch nur annähernd richtige Chloridbestimmung vorgenommen werden kann. Ein ansehnlicher Teil des Silberchlorids bildet nämlich mit dem in der Lösung befindlichen Mercurinitrat eine im heißen Wasser ziemlich lösliche Verbindung, welche dann beim Erkalten in glänzenden Krystallnadeln zur Ausscheidung gelangt und sich dem ungelösten Silberchlorid beimengt. Bei einem Versuch wurde z. B. 494,1 mg Mercurichlorid in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 5 ccm n. Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung heiß gefällt. Das Gewicht des getrockneten Niederschlages wurde zu 601,9 mg gefunden; die berechnete Menge beträgt 521,7 mg.

Eine ganz genaue Chloridbestimmung wird nach den Erfahrungen des Verfassers wie folgt vorgenommen:

Die 100 ccm betragende kalte Lösung wird mit 5 ccm (in Gegenwart von Ferrieisen mit 10–20 ccm) n. Salpetersäure angesäuert und im mäßigen Überschuß mit annähernd n. Silbernitratlösung versetzt. Man läßt, besonders bei kleinen Niederschlagsmengen, vorher 1 Stunde stehen und erhitzt dann bis zum Aufkochen. Tags darauf wird der Niederschlag im „Kelchtrichter“ auf den Wattebausch gebracht. Man gießt die klare Flüssigkeit durch den Wattebausch und läßt den Niederschlag im Becherglas zurück. Der zusammengeballte Niederschlag wird mit einer sehr kleinen Federfahne mit den anfänglichen Waschwasseranteilen gut verteilt und dann erst auf den Wattebausch gebracht, um das Auswaschen zu beenden. Als Waschwasser nimmt man 50 ccm kaltes dest. Wasser, das mit 2–3 Tropfen starker Salpetersäure angesäuert ist; man wäscht noch mit 50 ccm kaltem Wasser, das einige Tropfen starker Essigsäure enthält. Reines Wasser darf zum Auswaschen nicht genommen werden, da sonst das Filtrat anfänglich trübe ist. Der Niederschlag wird mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, bei 132° getrocknet, gewogen, endlich das Gewicht entsprechend verbessert<sup>2)</sup>. — Das Arbeiten mit einem Wattebausch ist in diesem Falle besonders zu empfehlen.

## VI. Bestimmung der Bromwasserstoffsäure.

Reinstes Kaliumbromid (z. Analyse) wurde durch Umkrystallisieren noch weiterhin gereinigt, zu feinem Pulver zerrieben, dann sehr scharf getrocknet. Eine abgewogene Probe wurde in dest.

<sup>2)</sup> Die Versuche des VI. wurden vorsichtshalber alle bei künstlicher Beleuchtung vorgenommen. Eigene Versuche zeigten aber, daß man bezüglich des Abhalts des Tageslichtes nicht zu ängstlich sein braucht; es genügt, den Niederschlag vor unmittelbarem Sonnenlicht zu schützen.



Wasser gelöst; die Lösung enthielt in 1000 ccm 11,9813 g KBr. Von dieser annähernd  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung gelangten Anteile von 100, 50, 10 und 1 ccm zur Abmessung; letztere 3 Proben wurden auf 100 ccm verdünnt. Nach dem Ansäuern mit 5 ccm n. Salpetersäure wurde das Fällen des Silberbromids vorgenommen, und zwar in derselben Weise wie bei den Versuchen mit Salzsäure. Auch das Auswaschen des Niederschlages erfolgte Tags darauf genau so, wie bei den Versuchen mit Silberchlorid. Die berechnete Menge AgBr (Atomgewichte für 1916) beträgt 1890,50, 945,25, 189,05 und 18,91 mg; das Gewicht des auf einem Wattebausch gesammelten und bei  $132^\circ$  getrockneten Niederschlages wurde dagegen wie folgt gefunden:

1891,0 mg	945,7 mg	188,8 mg	18,6 mg
1891,5 „	946,0 „	188,8 „	18,9 „
1891,0 „	945,8 „	189,0 „	19,1 „
1891,1 „	945,8 „	189,3 „	18,9 „
1891,0 „	945,6 „	189,1 „	19,0 „
1891,6 „	945,5 „	189,3 „	19,0 „
Mittel 1891,20 mg	945,73 mg	189,05 mg	18,92 mg

Die Verbesserungswerte berechnen sich daher, wenn man mit 100 ccm Lösung arbeitet und das Gewicht des bei  $132^\circ$  getrockneten Niederschlages wägt, wie folgt:

Gewicht d. Niederschlages	Verbesserungswert
1,50 g	— 0,6 mg
1,00 „	— 0,5 „
0,50 „	— 0,3 „
0,40 „	— 0,2 „
0,30 „	— 0,1 „
0,20 „	+ 0,0 „
0,02 „	+ 0,0 „

Der bei  $132^\circ$  getrocknete Niederschlag erleidet durch Schmelzen einen Gewichtsverlust von 0,014%.

Wurde vor dem Fällen mit 25 oder 50 ccm n. Salpetersäure angesäuert (Gesamtraummenge der Lösung 100 ccm), so war das Gewicht des aus 50 ccm Kaliumbromidlösung erhaltenen und getrockneten Niederschlages 945,3 oder 946,1 mg. Bei den grundlegenden Versuchen gelangte ein Überschuß von 1 ccm n. Silbernitratlösung zur Anwendung; wurde nun nach dem Fällen noch ein Überschuß von 0,5, 1,0 und 3,0 g Silbernitrat zur Lösung gegeben, so betrug das Gewicht des getrockneten Niederschlages der Reihe nach 945,5, 945,8 und 945,7 mg.

## VII. Bestimmung der Jodwasserstoffsäure.

1. Bestimmung als Silberjodid. Von der aus reinstem, zu Pulver zerriebenen und sehr scharf getrockneten Kaliumjodid (z. Analyse) dargestellten Lösung, die in 1000 ccm 16,7814 g KJ enthielt, also annähernd  $\frac{1}{10}$ -n. war, gelangten Anteile von 100, 50, 10 und 1 ccm zur Abmessung; letztere 3 Anteile wurden auf 100 ccm verdünnt. Es wurde nun zu den Proben n. Silbernitratlösung hinzugefügt (Überschuß 1 ccm), nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 5 ccm n. Salpetersäure angesäuert und nach einer weiteren  $\frac{1}{2}$  Stunde bis zum Aufkochen erhitzt. Am anderen Tage wurde der Niederschlag im „Kelchtrichter“ auf einem Wattebausch gesammelt; das Auswaschen des Niederschlages erfolgte ganz so, wie bei den Versuchen mit Silberchlorid. Die berechnete Menge AgJ (Atomgewichte für 1916) beträgt 2373,40, 1186,70, 237,34 und 23,73 mg; das Gewicht des bei  $132^\circ$  getrockneten Niederschlages betrug dagegen:

2374,8 mg	1187,1 mg	237,4 mg	23,3 mg
2373,3 „	1186,7 „	236,8 „	23,7 „
2375,4 „	1186,8 „	236,8 „	23,3 „
2374,3 „	1186,9 „	237,2 „	23,0 „
2375,3 „	1187,2 „	237,1 „	23,0 „
2374,9 „	1186,8 „	236,4 „	22,9 „
Mittel 2374,67 mg	1186,92 mg	236,95 mg	23,20 mg

Die aus diesen Zahlen berechneten Verbesserungswerte, welche dann gültig sind, wenn die Raummengen der Lösung 100 ccm beträgt und in beschriebener Weise gearbeitet wird, enthalten folgende Zahlenreihen:

Gewicht d. Niederschlages	Verbesserungswert
1,50 g	— 0,6 mg
1,00 „	— 0,2 „
0,50 „	+ 0,2 „
0,40 „	+ 0,3 „
0,30 „	+ 0,4 „
0,20 „	+ 0,5 „
0,02 „	+ 0,6 „

Wurde der bei  $132^\circ$  getrocknete Niederschlag geschmolzen, so zeigte sich ein Gewichtsverlust von 0,02%.

Gelangt zum Ansäuern mehr Salpetersäure zur Anwendung, als vorgeschrieben (5 ccm n. Salpetersäure auf 100 ccm), nämlich 25 oder 50 ccm, so wog der aus 50 ccm Kaliumjodidlösung erhaltenen Niederschlag 1185,8 und 1187,7 mg. Bei einem Überschusse von 0,5, 1,0 und 3,0 g Silbernitrat waren die entsprechenden Niederschlagsmengen 1186,4, 1187,3 und 1185,1 mg.

2. Bestimmung als Palladojodid. Als Fällungsmittel diente eine Palladochloridlösung, die in 100 ccm 0,5 g Palladium enthielt. Von metallischem Palladium wurde 0,5 g unter gelindem Erwärmen in 5 ccm starker Salpetersäure gelöst und die Lösung in einer kleinen Glasschale auf dem Dampfbade eingetrocknet. Der Rückstand wurde in 10 ccm starker Salzsäure gelöst, dann wieder eingetrocknet; letzteres Verfahren gelangte noch zweimal zur Anwendung. Das Lösen des endgültigen salpetersäurefreien Rückstandes erfolgte unter gelindem Erwärmen in 10 ccm 10%iger Salzsäure, die mit 1 ccm starkem Weingeist versetzt war, um allenfalls vorhandenes freies Chlor zu binden. Endlich wurde auf 100 ccm verdünnt und tags darauf filtriert.

Vorversuche zeigten, daß aus sehr verdünnter Alkalijodidlösung, wenn keine Chloride zugegen sind, das Palladojodid sich nicht abscheidet, sondern kolloidal gelöst bleibt. Ferner ergab sich, daß der aus heißer Lösung gefällte Niederschlag pulverförmig und leicht filtrierbar ist, während aus kalter Lösung sich ein flockiger Niederschlag abscheidet, der den Wattebausch stark verstopft. Man wird daher, je nachdem die Menge des Palladojodids verhältnismäßig groß (0,1 g), oder nur gering (einige Milligramme) ist, entweder aus heißer oder aus kalter Lösung fällen. Bei kleinen Niederschlagsmengen ist es eben vorteilhaft, wenn der Niederschlag flockig ist, da er dann leichter und vollständiger auf den Wattebausch gebracht werden kann; kleine Niederschlagsmengen verstopfen natürlich nicht den Wattebausch.

Die zu den Versuchen benutzte Lösung enthielt 9,6122 g Kaliumjodid in 1000 ccm. Von dieser Lösung wurden 10, 1 und 0,1 ccm abgemessen und auf 100 ccm verdünnt; in den Proben wurde je 1,0 g Natriumchlorid gelöst. Von dem Fällungsmittel gelangten bei der stärksten Lösung je 10 ccm, bei den schwächeren Lösungen je 1 ccm zur Anwendung. Es wurden dann die beiden ersten Flüssigkeitsproben bis zum Aufkochen erhitzt und einige Minuten im ruhigen Sieden erhalten; bei der verdünntesten Lösung erfolgte das Fällen ohne Erwärmen. Das Seihen durch einen Wattebausch gelangte nach 24 Stunden zur Ausführung; gewaschen wurde mit 50 ccm kaltem Wasser. Bei den Versuchen mit 0,1 ccm Kaliumjodidlösung wurde ein ganz kleiner (etwa 3 ccm fassender) „Kelchtrichter“ benutzt. Die berechneten Mengen PdJ<sub>2</sub> sind 104,37, 10,44 und 1,04 mg; das Gewicht des bei  $132^\circ$  getrockneten Niederschlages wurde wie folgt gefunden:

104,3 mg	10,5 mg	1,0 mg
104,6 „	10,2 „	0,9 „
104,2 „	10,4 „	0,9 „
104,4 „	10,2 „	1,1 „
104,1 „	10,4 „	1,0 „
104,3 „	10,3 „	1,0 „
Mittel 104,32 mg	10,33 mg	0,98 mg

Der Verlust an Palladojodid beträgt im Mittel aller (18) Versuche 0,07 mg; der Verbesserungswert beträgt daher, unabhängig von der Niederschlagsmenge +0,1 mg.

Da dieses Verfahren eigentlich für die Bestimmung kleiner Mengen Jod neben reichlichen Mengen von Chloriden und Bromiden bestimmt ist, wurde die Wirkung gegenwärtiger Chloride und Bromide etwas eingehender untersucht.

Zu den Versuchen wurden 10 und 1 ccm von der Kaliumjodidlösung genommen, Natriumchlorid (10 und 20 g) hinzugefügt und auf 100 ccm gelöst. Das Fällungsmittel gelangte in einer Menge von 10 und 1 ccm zur Anwendung. Gefällt wurde ohne Erwärmen; es zeigte sich nämlich, daß, wenn man das Fällen in heißer Lösung vornimmt, auch nach dem Erkalten und längerem Stehen in der starken Salzlösung etwas (1—2 mg) Palladojodid gelöst bleibt. Das Seihen erfolgte nach 24 Stunden; gewaschen wurde mit 100 ccm kaltem Wasser. — Das Gewicht des bei  $132^\circ$  getrockneten Niederschlages betrug:

In 100 ccm 10,0 g NaCl	In 100 ccm 20,0 g NaCl
104,2 mg	10,5 mg
104,0 „	10,2 „
104,5 „	10,3 „
Mittel 104,2 mg	10,3 mg
	103,7 mg
	9,8 mg
	103,2 „
	9,8 „
	104,3 „
	9,9 „

Auch andere Chloride haben auf das Ergebnis nur einen geringen (verkleinernden) Einfluß. Bei Verwendung von je 1 ccm Kaliumjodidlösung (Gesamtmengen der Lösung 100 ccm) war das Gewicht des Niederschlags:

In Gegenwart von	Niederschlagsmenge
10,0 g KCl	10,4 mg
20,0 „ KCl	9,9 „
10,0 „ CaCl <sub>2</sub>	10,1 „
10,0 „ MgCl <sub>2</sub>	10,2 „

Die folgenden Verbesserungswerte wurden daher auf den Chloridgehalt der Lösung bezogen:

100 ccm enth. Chlor	Verbesserungswert
0,5—5,0 g	+ 0,1 mg
8,0 „	+ 0,2 „
10,0 „	+ 0,4 „
12,0 „ =	+ 0,6 „

In Gegenwart von 10 ccm n. Salzsäure wog der aus 100 ccm Flüssigkeit (1 ccm Kaliumjodidlösung) erhaltene Niederschlag 10,2 mg.

Wesentlich verschieden gestalten sich die Verhältnisse in Gegenwart von Bromiden. Sind nämlich Bromide zugegen, so gelangt auch Palladobromid zur Abscheidung, andererseits ist aber das Palladojodid in Alkalibromidlösungen etwas löslich, so daß das Gewicht des Niederschlags, je nachdem zu groß oder zu klein ausfällt; in günstigem Falle können sich die entgegengesetzten Fehler auch ausgleichen. Die aus 100 ccm Flüssigkeit erhaltene kaltgefäßte Niederschlagsmenge war bei Anwendung von 10 und 1 ccm Kaliumjodidlösung (Fällungsmittel ebenfalls 10 und 1 ccm) die folgende:

In 100 ccm	In 100 ccm
1 g NaCl u. 1 g NaBr	1 g NaCl u. 5 g NaBr
113,0 mg 10,2 mg	107,0 mg 9,5 mg
111,2 „ 9,9 „	106,7 „ 10,0 „
112,3 „ 10,5 „	106,7 „ 9,6 „
Mittel 112,2 mg 10,2 mg	106,8 mg 9,7 mg

Wurden in 100 ccm Wasser 10,0 g Natriumbromid gelöst, dann 1 ccm von der Kaliumjodidlösung und ebensoviel Palladochloridlösung hinzugefügt, so färbte sich die Flüssigkeit rotbraun, aber es entstand kein Niederschlag. Tags darauf hatte sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein dunkles Häutchen gebildet. Am dritten Tage wurde gesehnt. Das Gewicht der auf dem Wattebausch gesammelten glänzenden Flittern betrug 4,0 mg anstatt 10,4 mg.

Zusammenfassend ergibt es sich, daß die Bestimmungsform des Jods als Palladojodid nur in Abwesenheit von Bromiden ganz genau ist; in Gegenwart geringer Mengen Brom (in 100 ccm höchstens einige Zehntelgramme) ist das Ergebnis zufriedenstellend, bei großen Mengen Brom (mehrere Gramme in 100 ccm) versagt das Verfahren. In Gegenwart von Bromiden hat der Niederschlag die Neigung, durch den Wattebausch zu dringen.

Sulfate und Nitrate in nicht zu großer Menge sind fast wirkungslos. Wurde nämlich die Bestimmung mit 100 ccm Flüssigkeit, die 1 ccm Kaliumjodidlösung und 1 g Natriumchlorid enthielt, in Gegenwart von 1,0 g Kaliumsulfat oder von 1,0 g Kaliumnitrat ausgeführt, so betrug das Gewicht des Niederschlags 10,0 oder 10,2 mg.

Die Bestimmung des Jods als Palladojodid wird daher zweckmäßig wie folgt vorgenommen:

Je nachdem neben Chloriden das Jod reichlich oder nur in geringer Menge zugegen ist, verfährt man etwas anders. Überwiegt das Jod, so wird die neutrale Lösung so weit verdünnt, daß die aus 100 ccm erwartete Niederschlagsmenge etwa 0,1 g ist. In der 100 ccm betragenden Lösung wird 1,0 g Natriumchlorid gelöst und unter Umschwenken 10 ccm Palladochloridlösung (s. w. o.) hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird erhitzt und so lange im ruhigen Sieden erhalten, bis der anfänglich flockige Niederschlag pulverförmig geworden ist. Am anderen Tage wird durch einen Wattebausch gesehnt, allenfalls mit Verwendung der Wasserstrahlpumpe. Der mit 100 ccm kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird bei 132° getrocknet. — Ist die Menge des Jods gering, so werden 100 ccm der mit Salzsäure eben

angesäuerten Lösung mit 1 ccm Palladochloridlösung versetzt und unter gelegentlichem Umschwenken bis zum anderen Tage bei Zimmerwärme stehen gelassen; bei sehr geringen Jodmengen wartet man zwei Tage. Der flockige Niederschlag wird weiterhin in eben beschriebener Weise behandelt und das Gewicht entsprechend verbessert. Wie schon erwähnt, ist die Bestimmung neben Bromiden keine genaue; bei reichlichen Brommengen versagt sie ganz.

#### Zusammenfassung.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungsverfahren der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure wurden auf ihre Genauigkeit geprüft und die bei ganz pünktlichen Untersuchungen nötigen Verbesserungswerte ermittelt.

[A. 41.]

## Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh.

Von EMIL HEUSER und ALFONS HAUG.

(Schluß von S. 100.)

Zur Bestimmung der Salzsäure nach jeder Chlorierung verfahren wir in folgender Weise:

Das chlorierte Reaktionsprodukt darf, um keine Salzsäureverluste zu erleiden, nur mit höchstens 30° heißem Wasser ausgewaschen werden, und zwar nur so lange, bis keine Chlorreaktion mehr auftritt. Die erhaltenen Waschwässer werden vorsichtig erwärmt zur Vertreibung des gelösten Chlors. Die nun vom Chlor befreite wässrige Salzsäure, in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen eingestellt, dient zur Bestimmung der Salzsäure durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Aus folgendem Beispiel einer der ersten Cellulosebestimmungen im Stroh, wobei zehnmal eine halbe Stunde chloriert wurde, ist das Ergebnis ersichtlich:

$\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge	Salzsäure
Nach der 1. halbst. Chlorierung $10 \times 9,8$ ccm	$= 0,3577$ g $= 17,8\%$
„ 2. „	$5 \times 9,15$ „ $= 0,2928$ „ $= 8,2\%$
„ 3. „	$5 \times 1,9$ „ $= 0,0316$ „ $= 1,57\%$
„ 4. „	$2,5 \times 2,2$ „ $= 0,0202$ „ $= 1,0$ „
„ 5. „	$2,5 \times 1,9$ „ $= 0,0173$ „ $= 0,86$ „
„ 6. „	$5 \times 0,65$ „ $= 0,0119$ „ $= 0,59$ „
„ 7. „	$5 \times 0,70$ „ $= 0,0107$ „ $= 0,63$ „
„ 8. „	$5 \times 0,60$ „ $= 0,0109$ „ $= 0,54$ „
„ 9. „	$5 \times 0,65$ „ $= 0,0120$ „ $= 0,60$ „
„ 10. „	$5 \times 0,60$ „ $= 0,0100$ „ $= 0,55$ „

Gesamte Salzsäuremenge nach fünfstündiger Chloreinwirkung: 32,34% HCl.

Daß die gebildete und titrierte Säure in der Tat nur Salzsäure war, ließ sich leicht beweisen. Zu diesem Zwecke bestimmten wir die gesamte Salzsäuremenge einer vollständigen Chlorierung auf gravimetrischem Wege, d. h. wir ermittelten den Chlorgehalt des gesamten Waschwassers auf übliche Weise und verglichen ihn, auf Salzsäure umgerechnet, mit den Titrationswerten.

100 ccm Waschwasser ergaben 0,2639 g AgCl  $= 0,1986$  g Ag  $= 0,0672$  HCl  $= 32,77\%$  HCl.

Durch Titration gefunden: 32,82% HCl.

Eine zweite Bestimmung ergab:

titrimetrisch gefunden . . . . .	32,99% HCl.
gravimetrisch gefunden . . . . .	34,15% HCl.

Die während der Chlorierung von dem Stroh aufgenommene, d. h. verbrauchte Chlormenge wurde auf folgende Weise bestimmt:

Die gesamten Waschwässer, also die salzsäurehaltigen, sowie die Natronlaugenauszüge wurden eingeengt und auf 1000 ccm aufgefüllt. Von diesen dienten 100 oder 200 ccm zur Bestimmung des Gesamtchlors (an Lignin gebunden und in Form von Chloriden vorhanden). Zu diesem Zwecke engten wir die 100 oder 200 ccm ein und machten in der Platinschale eine Natron-Kalischmelze; hierin bestimmten wir dann in üblicher Weise das Chlor<sup>10</sup>.

<sup>10</sup>) Durch die Natron-Kalischmelze wird das an die organischen Reaktionsprodukte gebundene Chlor abgespalten. Auch Cross und Bevan bedienten sich dieser Methode; vgl. auch Heuser und Siebers Arbeit. Das Chlor der Reaktionssalzsäure (an Natron gebunden) wird nun mitbestimmt, so daß, um das nur an das Lignin (u. a. Nichtcellulosestoffe) gebundene Chlor zu ermitteln, von dem Gesamtchlor das der Reaktionssalzsäure entsprechende Chlor abzuziehen ist.