

Der erste dieser Podeste ist bei den verschiedenen Alkalien verschieden lang, bei LiOH ist er am kürzesten, bei KOH am längsten. Daher kommt es, daß bei KOH überhaupt kein zweiter Podest, der einem Molverhältnis 1 Zellstoff : 1 KOH entspräche, zustande kommen kann. Schon hiernach reihen sich die Alkalikationen in die lytische Reihe. Was endlich die Höhe des Quellungs-

maximums betrifft, so ist leicht zu erkennen, daß dieselbe in der Richtung Li, Na, K abnimmt; es läßt sich also wiederum die lytische Reihenfolge der Kationen erkennen. Das Alkali mit dem am stärksten hydratisierten Kation wirkt auch am stärksten, KOH dagegen am schwächsten quellend.

[A. 104.]

### Analytisch-technische Untersuchungen.

#### Bromanalysen.

Von Dr. KUBIERSCHKY, Eisenach.

(Eingeg. 7. November 1927.)

Die Bromindustrie hat in den letzten Jahren infolge der an sie gestellten gesteigerten Ansprüche erhebliche Fortschritte auf technischem Gebiete machen müssen und auch gemacht. Um so auffälliger muß es erscheinen, daß die Analysemethoden dieser Industrie von diesen Fortschritten scheinbar unberührt geblieben sind. Es wird heute noch fast überall nach mehr oder weniger veralteten, im Laufe der Jahrzehnte kaum verbesserten Vorschriften gearbeitet, und dabei spielen gerade in der Bromindustrie zuverlässige Analysen eine nicht zu unterschätzende Rolle, hängt doch die Regelung der gesamten Fabrikation im wesentlichen von den durch die Analyse ermittelten Daten ab. Auf diesem Gebiet grundsätzliche Verbesserungen zu bringen, war der Anlaß zu den im folgenden beschriebenen Arbeiten.

#### Brom neben viel Chlor.

Um Brom neben viel Chlor z. B. in Kaliendlauge oder dergleichen zu bestimmen, wendet man hauptsächlich zwei Gruppen von Methoden an. Die eine dieser Gruppen bedient sich der partiellen Fällung mit Silbernitrat, während die andere das Abtreiben des Broms durch Oxydationsmittel bevorzugt.

Die partielle Fällung des Broms beruht auf der Tatsache, daß Chlorsilber sehr viel leichter löslich ist als Bromsilber (etwa 18 mal). Der Verlauf der Fällung könnte also erwartet werden gemäß der Gleichung  $\frac{dBr}{Br} = 18 \cdot \frac{dCl}{Cl}$ . Daraus ergibt sich, daß eine vollständige Fällung des Broms nur gleichzeitig mit einer vollständigen Fällung des Chlors vonstatten gehen kann. Versuche ergaben, daß der Faktor 18 in obiger Gleichung sich in praxi sogar noch günstiger gestaltet. Aus einer Versuchsreihe ergab sich für ihn ungefähr der Wert 43, eine Tatsache, die bisher ziemlich unbekannt sein dürfte und die bei Ausarbeitung der Fällungsmethoden keine Berücksichtigung gefunden hat.

**Versuch:** Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Ag-Ionen zu erreichen, wurde nach dem Zusammengießen der Endlauge und der Silbernitrat-Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak das Halogensilber ohne Rücksicht auf das dabei ausfallende Magnesiumhydroxyd in Lösung gebracht, dann das Ammoniak wieder verkocht und zum Schluß das Reaktionsgemisch mit Salpetersäure schwach angesäuert. Auf diese Weise wurde gleichzeitig ein sich schnell absetzender, bereits nach etwa 1½ Stunden gut filtrierbarer Niederschlag erzielt.

25 ccm Endlauge + 50 ccm  $n/10$  AgNO<sub>3</sub> 0,745 g Niederschlag  
entsprechen 0,0486 g Br; f = 45,5;

25 ccm Endlauge + 25 ccm  $n/10$  AgNO<sub>3</sub> 0,3755 g Niederschlag  
entsprechen 0,0279 g Br; f = 47,7;

50 ccm Endlauge + 25 ccm  $n/10$  AgNO<sub>3</sub> 0,3690 g Niederschlag  
entsprechen 0,0228 g Br; f = 39,3.

Aber bedenkt man, daß eine normale Endlauge neben ca. 3 g Brom annähernd 300 g Chlor enthält (bei entbromter Lauge und Steinsalz liegen die Verhältnisse

noch 10—30 mal ungünstiger), so sollten die Schwierigkeiten und Unzulänglichkeiten dieser Art der Brombestimmung doch, ohne weiteres klar sein. Der Analytiker steht hier vor einer Aufgabe, deren Lösung er selbst bei allergrößtem Geschick und peinlichster Sorgfalt doch dem Zufall überlassen muß.

Eine weitverbreitete Arbeitsvorschrift fällt 200 ccm Endlauge nach entsprechender Verdünnung unter Verwendung von 300 ccm  $n/10$  Silbernitratlösung. Nach obiger Gleichung  $\frac{dBr}{Br} = \frac{f \cdot dCl}{Cl}$  würden bei f = 18 97,9% des in der Endlauge vorhandenen Broms ausgefällt werden, bei f = 43 kann man wohl von einer praktisch vollständigen Fällung reden. Aber man erhält auch einen Niederschlag von ca. 4,5 g Halogensilber, dessen Silverbromidgehalt nur 0,14 g = 3,1% beträgt. Bei entbromter Lauge würde das Silverbromid nur 0,31—0,15%, und bei Steinsalz etwa 0,1% des Gesamt-niederschlages ausmachen.

Man findet den Bromgehalt dieser Niederschlagsmenge durch Vergleichen mit einem parallel hergestellten AgCl-Niederschlag oder durch Vertreiben des Broms durch Chlor im Glühröhr. Die Gewichtsdifferenz beträgt nach dieser Operation ganze 34 mg. Ein Fehler von nur 1 mg, der bei den angegebenen Mengenverhältnissen ein überraschend sorgfältiges Arbeiten voraussetzen dürfte, würde also bereits einen Fehler von 3% des Bromgehaltes ausmachen, bei entbromter Lauge 30 bis 40%, bei Steinsalz bliebe der Analysenwert außerhalb des Bereiches jeder auch nur annähernd möglichen Feststellung.

Die zweite der beiden Methoden destilliert die Lauge mit Oxydationsmitteln und Schwefelsäure und titriert das in Wasser mit Zinkstaub aufgefangene Destillat. Als Oxydationsmittel finden Permanganat und Chromat Anwendung.

Hier liegt der Hauptfehler darin, daß mit Permanganat durchaus nicht die Gesamtmenge des Broms freigesetzt wird. Die Reaktion verläuft nicht glatt entsprechend der Gleichung MBr + Cl = MCl + Br, sondern immer nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand, also im Sinne der Gleichung MBr + Cl  $\rightleftharpoons$  MCl + Br. Im Anfang geht stark chlorhaltiges Brom über, es folgt die Hauptmenge des Bromes mit wenig Chlor, zum Schluß sind aber, wie experimentell nachgewiesen werden konnte, noch ungefähr 4% des Bromes in der Endlauge enthalten.

**Versuch:** 200 ccm Endlauge wurden mit 30 Wasser + 30 ccm 4 n-Schwefelsäure + 1,1 g Permanganat versetzt, das Brom wurde abgetrieben, dann mit 1 g Braunstein-Permanganat nochmals destilliert. Es ergaben sich 21,6 mmg Brom = 3,8%.

Durch Chromat wird überhaupt kein Chlor freigesetzt; das im Destillat feststellbare Chlor entstammt vielmehr einer teilweisen Einwirkung von Brom auf

Chlorid gemäß der Gleichung  $MCl + Br = MBr + Cl$ , einer Reaktion, die ein zweimaliges Abtreiben mit Chromat erforderlich macht, da nach dieser von Friedheim und Meyer<sup>1)</sup> und von Boeke<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Methode das Brom jodometrisch bestimmt wird.

Ein zweiter prinzipieller Fehler der Oxydationsmethoden entsteht aus der mangelhaften Absorption mit Zinkstaub; außerdem ergibt sich die Zwangslage, das Halogen in der Vorlage wieder nach der oben wohl genügend gekennzeichneten indirekten Methode zu bestimmen.

Ausgehend von dem Bestreben, die letzten Reste des Bromes durch Chlor freizumachen und in die Vorlage zu drücken, wurde daher dem Permanganat die vierfache Menge Braunstein zugesetzt. Auf diese Weise wird, nachdem das Permanganat verbraucht ist, eine sehr gelinde Chlorentwicklung erreicht, die allen an sie gestellten Anforderungen genügt. Nebenbei verhindert der Braunstein Siedeverzüge im Destillationskolben und damit das für eine gute Absorption sehr hinderliche Stoßen des Kochgutes.

Zum Auffangen der Brom-Chlor-Wasser-Destillate wird nach einem neuen Prinzip eine Mischung von Natronlauge und Perhydrol benutzt. Die reduzierenden Eigenschaften des Wasserstoffsperoxyds, die aus vielen anderen Reaktionen zur Genüge bekannt sind, wurden zur Reduktion der Halogene bisher anscheinend noch nicht herangezogen. Die Reduktion verläuft spontan und absolut quantitativ nach der Gleichung  $Br_2 + 2NaOH + H_2O_2 = 2NaBr + 2H_2O + O_2$ .

In diesem Sinne wird eine gewisse Menge NaOH-Lösung einerseits mit HCl neutralisiert und das entstehende NaCl trocken gewogen. Andererseits wird in der gleichen Menge NaOH das abgetriebene Brom (nebst dem mitentweichenden Chlor) unter Perhydrolzusatz aufgefangen und schließlich mit HCl neutralisiert. Aus dem Mehrgewicht im zweiten Fall lässt sich dann ohne weiteres die Menge des übergegangenen Broms berechnen.

Benötigt wird für die Bestimmung ein Destillierkolben, ein kurzer Liebigkühler, der eventuell durch ein 50 cm langes, weiteres, luftgekühltes Glasrohr ersetzt werden kann, ein gebogener Vorstoß, und als Vorlage ein 50–60 ccm-Kölbchen aus Jenenser Geräteglas mit Überfaldeckel. Außerdem sind erforderlich: Etwa 4 n-Schwefelsäure, konzentrierte und verdünnte Salzsäure, etwa 2 n-Natronlauge, ein Gemisch von Permanganat und feingemahlenem natürlichem Braunstein im Verhältnis 1:4 und 30%iges Wasserstoffsperoxyd (Perhydrol).

Beispiel: 100 ccm der Endlauge werden in den Kolben gefüllt, mit 80 ccm Wasser verdünnt und 20 ccm der Schwefelsäure nebst 1 g des Braunstein-Permanganat-Gemisches hinzugefügt. In die Vorlage pipettiert man genau 10 ccm Natronlauge und gibt 0,3 ccm des Wasserstoffsperoxydes dazu. Den Vorstoß lässt man dicht über der Natronlauge enden, ein Eintauchen ist nicht erforderlich, doch ist es ratsam, das Vorlagekölbchen mit einem durchbohrten Uhrglas zu bedecken, durch das der Vorstoß hindurchragt.

Zur Verdrängung der Luft wird mit großer Flamme vorgewärmt; sobald eine Gasentwicklung einsetzt, wird der Brenner klein gestellt und jetzt langsam destilliert, bis im Vorstoß und Kühler die Bromfärbung verschwunden ist, was nach ungefähr 30 Minuten eingetreten sein dürfte. Die Vorlage muß von Zeit zu Zeit, im Anfang etwas häufiger, umgeschüttelt werden. Eine schnellere

Destillation ist zu vermeiden, da durch entstehende Luftwirbel in der Apparatur Teile des Broms der Absorption entzogen werden könnten.

Nach beendeter Abtreibung spült man mit möglichst wenig Wasser etwa an den Vorstoß gelangte Spritzer ab, verkocht das überschüssige Perhydrol über freier Flamme bei lose aufgelegtem Uhrglas und neutralisiert mit konzentrierter und zum Schluß mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein. Darauf wird der Inhalt des Kölbchens ebenfalls über freier Flamme zur Trockne eingedampft, wobei ständig nachneutralisiert werden muß, doch hüte man sich vor einem Säureüberschuß, da sonst Verluste an Brom eintreten können.

Das völlig trockne, abgekühlte Kölbchen wird gewogen. Zur Berechnung stellt man den Titer der Natronlauge fest, indem man in einem Kölbchen, wie es als Vorlage benutzt wurde, 10 ccm der verwendeten Natronlauge mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne eindampft und kalt wiegt. Der Rückstand wird von dem bei der Bestimmung erhaltenen Trockenrückstand subtrahiert. Die Differenz multipliziert mit 18 ergibt die Gramm Brom, die in einem Liter der Endlauge enthalten sind.

Etwa vorhandenes Jod stört nicht bei der Bestimmung, da es nicht mit überdestilliert, sondern quantitativ zu Jodsäure (und Überjodsäure) oxydiert wird und im Rückstand bleibt.

Zur Bestimmung von Brom in fester Substanz benutzt man praktisch dieselbe Flüssigkeitsmenge wie oben. Man fügt dann notfalls soviel Kochsalz hinzu, daß man ungefähr eine gleiche Konzentration der Chlorionen erreicht wie in der Endlauge. Kalirohsalze und Chlorkalium können zweckmäßig mit einer Einwage von 50 g neben 155 ccm Wasser, im übrigen unter gleichen Bedingungen wie oben für Endlasuren angegeben, untersucht werden. Natürlich können gegebenenfalls auch größere Flüssigkeitsmengen zur Analyse gebracht werden; es ist dann darauf zu achten, daß man bei gleicher Säurekonzentration arbeitet wie oben. Z. B. würde man entbromte Lauge so untersuchen, daß man 540 ccm Lauge mit 60 ccm Schwefelsäure und 1 g Braunstein-Permanganat-Gemisch abtreibt. Steinsalz: 250 g NaCl, 600 ccm H<sub>2</sub>O und 85 ccm 4 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Auf vorstehende Weise wurden Bestimmungen des Broms in Endlauge, Steinsalz und Salinensalz ausgeführt.

Zur Kontrolle wurde der Bromgehalt einer eingestellten Bromwasserstofflösung wiederholt bestimmt.

Versuch: 20 ccm HBr-Lsg. mit 1,5% HBr + 50 g NaCl + 130 ccm H<sub>2</sub>O + 20 ccm 4n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 g Braunstein-Permanganat-Gemisch gaben 303 mmg Br (theor. 302 mmg).

#### Chlor in Brom.

Zur Bestimmung des Chlors in Brom benutzt man vorteilhaft eine Modifikation der von Erchenbrecher angegebenen Methode. Anstatt 25 ccm Brom mit einer n-NaBr-Lösung auszuschütteln und zur Trockne einzudampfen, trocknet man in einem kleinen Weithalskölbchen aus Jenenser Glas ungefähr 0,5 g Natriumbromid (enthält das Brom sehr viel Chlor, wie z. B. Rohbrom, so nimmt man entsprechend mehr Natriumbromid), wiegt nach dem Abkühlen, löst in möglichst wenig Wasser und fügt 3 ccm des zu untersuchenden Broms hinzu. (Bei sehr geringem Chlorgehalt nimmt man 5–10 ccm.) Man schüttelt einige Male um, raucht dann das Brom ab, dampft zur Trockne ein und wiegt wieder. Die Differenz der beiden Wägungen multipliziert mit 0,8 ergibt die Gramm Chlor, die im Brom enthalten waren.

<sup>1)</sup> Ztschr. anorg. allg. Chem. 1, 407 [1892].

<sup>2)</sup> Ztschr. Krystallogr. Mineral. 55, 368.

### Chlor in Bromsalzen.

Die Bestimmung kleinerer Mengen Chlor in Bromsalzen geschah bisher durch Titration mit  $n/10\text{-AgNO}_3$ . Wenn mehr Silbernitrat verbraucht wurde, als der Menge des verwendeten Bromids entsprach, so ergab die Differenz den Chlorgehalt. Ein Mehrverbrauch von 0,1 ccm bedeutet einen Gehalt von 0,67% KCl! Muß man auch zugeben, daß diese Bestimmungsart sehr einfach auszuführen ist, so sind einigermaßen genaue Werte infolge der meist nur sehr geringen Differenz durchaus unwahrscheinlich.

Aus diesem Grunde veröffentlichte Winkler in der Pharmaz. Zentralhalle vom 24. Januar 1924 ein neues Verfahren, nach dem das Bromid in schwefelsaurer Lösung in der Hitze mit Permanganatlösung bis zur schwachen Rotfärbung titriert wird. Wie nachgewiesen werden konnte, wird hierbei kein Chlor freigesetzt, aber die Ausführung dieser Methode erfordert eine Sorgfalt, mit der man in technischen Laboratorien im allgemeinen nicht rechnen darf, und ist auch sonst nicht ganz frei von Unsicherheiten.

Daß sich Oxydationsmittel in saurer Lösung gegenüber Brom- und Chlorsalzen stark differenziert verhalten, lehren folgende Versuche:

I. 20 g NaBr, 2 g NaCl, 6,5 g KMnO<sub>4</sub> und 170 ccm 4 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destilliert, ergaben 4,5 ccm Brom und etwas Sauerwasser. Die ganze Menge des Destillats auf die oben angegebene Weise auf Chlor untersucht ergab, daß mit dem Brom kein Chlor übergegangen war.

II. Andererseits wurden 3 g NaBr (enthaltend 1,5% NaCl) mit 1 g Permanganat und 25 ccm 4 n-Schwefelsäure abgeraucht, filtriert, mit MgO neutralisiert und

mit  $n/10\text{-AgNO}_3$  titriert. Gefunden: 0,91% Cl. Der Silberniederschlag, abfiltriert und getrocknet, wog 0,112 g (theor. 0,105), bestand also praktisch nur aus AgCl.

Gestützt auf diese Beobachtungen entstand folgende Methode: 3,55 g des Bromids werden mit 0,94 g KMnO<sub>4</sub> und 25 ccm 4 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, und auf kleiner Flamme das Brom abgeraucht. Das Ende der Reaktion, das nach ungefähr 20 Minuten eingetreten sein dürfte, kann man sehr gut durch den Geruch feststellen. Man filtriert vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab, macht mit chlorfreier Soda neutral, wobei man sich einiger Tropfen Kaliumchromat als Indikator bedient, und titriert mit  $n/10\text{-AgNO}_3$ . 1 ccm AgNO<sub>3</sub> entspricht 0,1% Cl.

Auf diese Weise können mit weitgehender Genauigkeit Chlorgehalte bis zu 2% in Bromiden bestimmt werden. Bei größeren Gehalten ist es angezeigt, die Einwage entsprechend zu verringern bei im übrigen gleichen Verhältnissen.

Etwas variiert läßt sich diese Methode auch in folgender Gestalt anwenden. Man löst 3,55 g in 15 ccm Wasser und 30 ccm 4 n-Schwefelsäure und fügt so viel Kaliumpermanganat hinzu, bis der ausgeschiedene Braunstein sich auch in der Wärme nicht mehr löst. Treibt dann ab wie oben, filtriert und titriert, wenn genügend abgekühlt, nach V o l h a r d mit Silbernitrat und Rhodanammonium unter Verwendung von einem halogenfreien 3-wertigen Eisensalz als Indikator. 1 ccm Silbernitratlösung entspricht 0,1% Chlor.

Diese Methode empfiehlt sich besonders bei Chlorbestimmungen in Brom eisen, da hier im Gegensatz zur direkten Titration die große Menge des Eisens nicht stört und daher nicht entfernt zu werden braucht.

[A. 132]

### Nachtrag.

P. H. N a o u m : Die Wetter-sprengstoffe.

Zu meinem Aufsatz „Die Wetter-Sprengstoffe“ in Heft 46 dieser Zeitschrift Seite 1351 bis 1359 möchte ich mir betreffend das Abbildungsmaterial folgende erläuternden Bemerkungen gestatten:

Bei der Darstellung der einfachen Flammenbilder der Wetter-Sprengstoffe im Vergleich mit den Gesteins-Sprengstoffen auf Seite 1356 und 1357 könnte es auffallen, daß die Flammen von Wetter-Detonit A und Wetter-Nobelit A auf Seite 1357 intensiver sind als diejenigen der gleichen Sprengstoffe auf Seite 1356. Hierzu muß bemerkt werden, daß es sich um verschiedene Aufnahmen unter etwas abweichenden Bedingungen handelt, die jedesmal nur Vergleichswert mit den

gleichzeitig aufgenommenen anderen Sprengstofftypen beanspruchen können. Auf Seite 1356 sind die deutschen Wetter-Sprengstoffe im Vergleich mit den deutschen Gesteins-Sprengstoffen dargestellt, während auf Seite 1357 die deutschen Wetter-Sprengstoffe zu den französischen Wetter-Sprengstoffen in Vergleich gestellt sind.

Ebenso könnte die Darstellung der Messung der Flammendauer des französischen Sprengstoffs Grisou Dynamite roche II auf Seite 1359 den Eindruck der Willkür erwecken, von der natürlich keine Rede sein kann. Es ist lediglich die betreffende Reproduktion mißglückt. Auf dem Originalfilm und auch, wenn auch nicht ganz so deutlich, auf den Originalabzügen endet die Flamme selbstverständlich an der linken Längslinie bzw. reicht bis zu dieser hin, was auf der Reproduktion nicht zum Ausdruck kommt.

Dr. N a o u m .

### Versammlungsberichte.

#### Nickelwoche

Paris, 16. bis 23. Oktober 1927.

Die französische Nickelberatungsstelle (Centre d'information du nickel) hat in Paris im Conservatoire des arts et métiers eine Nickelausstellung veranstaltet, um die vielfache Verwendung des Nickels zu zeigen.

#### Vorträge:

Prof. Dr. L. Guillet, Direktor der Ecole Centrale: „Überblick über die Metallurgie des Nickels.“

1865 lenkte der französische Grubensachverständige Garnier zuerst die Aufmerksamkeit auf die Nickelerze von Neu-Kaledonien und verband sich mit Marbeau zur Gründung einer Gesellschaft für die Ausnutzung der Nickellager, aus der dann später die französische Nickelgesellschaft hervorging. 1883 folgte die Entdeckung der Kupfererze in Kanada, einige Jahre später wurde in den gleichen Gruben das Nickel gefunden. Zurzeit bestehen zwei Zentren der Nickelgewinnung,

Neu-Kaledonien, dessen Lager von der französischen Nickelgesellschaft und den Hochöfen von Nouméa ausgewertet werden, und Kanada, dessen Lager von der Internationalen Nickelgesellschaft und der Mond-Nickelgesellschaft ausgebeutet werden. Der Garnierit, das oxydische Mineral der Nickellager in Neu-Kaledonien ist ein mit Eisen und Magnesia vergesetztes Silicat. Durch Schmelzen mit Natriumsulfid erhält man eine Rohschmelze, die noch mit Nickelsulfid und Eisen-sulfid vermengt ist. Magnesium und Silicium sind bereits entfernt. Durch Behandlung im Konverter wird das Eisen durch Oxydation des Eisensulfids entfernt. Das im Konverter verbleibende Nickelsulfid wird im Flammofen totgeröstet, das erhaltene Nickeloxyd wird dann zu kleinen Würfeln oder Zylindern mit reduzierenden Substanzen agglomeriert. Man erhält ohne Schmelzen das Metall bei 1250°. Anders verläuft die Verarbeitung des Sulfiderzes von Kanada. Das kupferhaltige Sulfidmineral gelangt in einen Water-Jacket, den es in der Form eines Gemisches von Nickelsulfid, Kupfersulfid und Eisensulfid verläßt. Die Masse wird im Konverter vom Eisen befreit. Von hier ab sind zurzeit vier Verfahren in Anwendung. Die drei ersten, die von der Internationalen Nickelgesellschaft