

Über die Prüfung der für photographische Zwecke bestimmten Bromsalze

Von Dr. KARL KIESER, Beuel a. Rhein

Eingeg. 12. Mai 1937

Der Verbrauch der photographischen Industrie an Bromsalzen, insbes. an Kaliumbromid und Ammoniumbromid, ist sehr erheblich und wahrscheinlich wesentlich größer als der Verbrauch für arzneiliche Zwecke. Trotzdem werden i. allg. die Bromsalze auch in der photographischen Industrie auf Reinheit und Brauchbarkeit nach den Arzneibüchern der verschiedenen Länder geprüft und auch dem Verkauf wird diese Prüfung zugrunde gelegt. Die Praxis hat auch bislang gezeigt, daß man mit Bromiden, welche den Bedingungen des arzneilichen Gebrauches genügen, i. allg. für photographische Zwecke gut auskommt. Veranlassung zu neuen Versuchen gab folgender Fall:

Eine Lieferung von Kaliumbromid in besonders großen und schönen Kristallen, die von einer sehr zuverlässigen chemischen Fabrik ausgegangen war, gab schleierige Emulsionen. D. h. auch bei sachgemäßer Herstellung wurden die mit diesem Kaliumbromid hergestellten Bromsilberpapiere auch an den nicht vom Licht getroffenen Stellen bei der nachfolgenden Entwicklung mehr oder weniger geschwärzt. Andere, klein kristallisierte Lieferungen von Kaliumbromid derselben Fabrik erwiesen sich bei der Verarbeitung unter den genau gleichen Bedingungen als völlig einwandfrei.

Nach dem DAB 6 prüft man Kaliumbromid auf Identität durch Zugabe von Chlorwasser und Ausschütteln des Broms mit Chloroform, das sich braun färbt. Weinsäurelösung muß eine kristalline Ausfällung von Kaliumbitartrat geben. Die Flammenfärbung muß bei Abwesenheit von Natriumsalzen von Anfang an rein violett sein. Das zerriebene Salz darf angefeuchtetes rotes Lackmuspapier nicht sofort bläuen, was die Abwesenheit von Alkalicarbonat beweist. Zusatz von verd. Schwefelsäure darf keine Gelbfärbung geben, welche Bromate anzeigen würde; aber auch keine Trübung darf dabei entstehen, die ja auf Bariumsalze schließen ließe. Die Abwesenheit von Jodiden wird bewiesen durch Zugabe von Ferrichlorid und etwas Stärkelösung; es darf dabei keine Blaufärbung eintreten. Die verdünnte wäßrige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Schwermetallsalze) noch durch Bariumnitrat-Lösung (Schwefelsäure) gefärbt bzw. getrübt werden. Eine Kaliumferrocyanid-Lösung darf die mit Salzsäure angesäuerte Lösung nicht sofort bläuen (Eisensalze). Die Gehaltsbestimmung geschieht in der Form, daß 3 g des bei 100° getrockneten Salzes zu 500 cm³ in Wasser gelöst werden. 50 cm³ einer solchen Lösung dürfen bei Kaliumbromid nicht mehr als 25,4 und nicht weniger als 25,1 cm³ einer $\frac{1}{10}$ Silbernitrat-Lösung, unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator, verbrauchen, wofür letzterer Wert 98,7% als Mindestgehalt an Kaliumbromid entspricht. Für Ammoniumbromid sind die entsprechenden Zahlen 30,6 und 30,9 cm³ und der Mindestgehalt 98,9%.

Alle diese Untersuchungsverfahren sind auch für die photographische Verwendung durchaus zweckmäßig. Auch die quantitative Prüfung und das Begnügen mit einem Mindestgehalt von etwa 99% ist i. allg. ausreichend, da ja die allermeisten photographischen Bromsilberemulsionen mit einem so erheblichen Überschuß an Bromsalzen gegenüber der Silbernitratmenge hergestellt werden, daß sogar ein solcher Mindergehalt des Bromsalzes sich nicht schädlich auswirken wird. Wo aber lösliches Bromsalz und Silbernitrat im Emulsionsansatz nahe äquivalent sind, wird man $\frac{1}{10}$ Gramm-Mol des Bromids, also z. B. 11,90 g Kaliumbromid, auflösen und auf 1000 cm³ mit reinem Wasser auffüllen. Aus der verbrauchten Menge $\frac{1}{10}$ Silbernitrat-Lösung wird man den Bromsalzgehalt genau berechnen und den wahren Wert der Emulsionsbereitung zugrunde legen. Wie bei dieser Bestimmung der immer vorhandene Chloridgehalt zu berücksichtigen ist, darüber geben die analytischen oder pharmazeutischen Handbücher Auskunft.

Wenn man aus 29,75 g Kaliumbromid, gelöst in reinem Wasser und aufgefüllt auf 500 cm³, eine $\frac{1}{2}$ Kaliumbromid-Lösung herstellt und zu 50 cm³ dieser Lösung eine sehr verdünnte Jod-Jodkalium-Lösung, am

einfachsten eine $\frac{1}{1000}$, nebst etwas Stärkelösung gibt, so wird höchstens 1 cm³ dieser schwachen Jodlösung verbraucht, ehe eine deutliche Blaufärbung der Kaliumbromid-Lösung erkennbar ist. Es ist dabei gleichgültig, ob man in neutraler oder in einer mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung des Bromids arbeitet. Es ist auch gleichgültig, ob das Bromsalz als chemisch rein oder ob es als den Bedingungen des DAB 6 genügend bezeichnet war und ob es sich um Kaliumbromid oder um Ammoniumbromid handelt. Dagegen brauchte das sich in der photographischen Emulsion schlecht verhaltende Kaliumbromid nicht weniger als 12,5 cm³ der Jod-Jodkalium-Lösung, ehe eine erkennbare Blaufärbung eintrat!

An sich ist überhaupt nicht zu erwarten, daß eine neutrale oder gar schwach saure Lösung eines Alkalibromids überhaupt Jod verbraucht, und in der Tat ergab sich dann auch, daß der nachgewiesene geringe Jodverbrauch von etwa 1 cm³ im wesentlichen auf den Jodverbrauch des zum Lösen der Bromsalze verwendeten Wassers zurückzuführen war. Also war der Jodverbrauch des fraglichen Kaliumbromids von 12,5 cm³ durchaus anormal. Es ist der Schluß gerechtfertigt, daß dieses Kaliumbromid Spuren einer reduzierenden Substanz enthielt, einer Substanz, die auch die Ursache des Schleiers des mit dem Kaliumbromid angefertigten Bromsilberpapiers sein mußte! Welcher Natur diese Substanz ist, läßt sich nur vermuten, da die Lieferantin des Kaliumbromids, wohl aus der übrigens keineswegs begründeten Furcht heraus, für den nicht unerheblichen Schaden, der entstanden war, mit einstehen zu müssen, bedauerlicherweise bei der Aufklärung nicht mithalf. Sie wollte nicht einmal den anormalen Jodverbrauch richtig gelten lassen, sondern versteifte sich auf das von keiner Seite bestrittene oder nur angezweifelte Prüfungsergebnis nach DAB 6. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß es sich um Spuren von Alkalithiosulfat handelt; dies würde sowohl den Jodverbrauch als auch die Schleierbildung in der Emulsion erklären.

Ein ähnlicher Fall war vor Jahren in einer anderen Photopapierfabrik eingetreten. Dort war bei dem Übergang zu einem auch besonders groß kristallisierten, pharmazeutisch deshalb als besonders rein geschätzten Kaliumbromid ebenfalls Schleier in der Bromsilberemulsion aufgetreten. Damals gelang es, durch die Mitarbeit des Erzeugers des Kaliumbromids die Ursache zu ergründen: Es waren der kristallisierenden Lösung des Kaliumbromids zur Erzeugung der besonders geschätzten großen Kristalle in der Tat sehr kleine Mengen Natriumthiosulfat zugesetzt worden, die als Kristallbildner galten!

Es kann nicht die Aufgabe eines photographischen Chemikers sein, die Zweckmäßigkeit oder Zulässigkeit eines Zusatzes von Thiosulfaten in so sehr geringen Mengen in die für arzneiliche Zwecke gebrauchten Bromsalze zu beurteilen. Zweifellos ist aber, daß vom Standpunkt der Verwendung für photographische Zwecke nur wenige der möglichen Zusätze, die sich dem Nachweis nach DAB 6 entzögen, so unzweckmäßig sind wie gerade Alkalithiosulfate.

Aus diesen beiden Vorfällen — wie viele mögen nicht bekanntgeworden sein — ergibt sich, daß es zweckmäßig erscheint, die Prüfung der für photographische Zwecke zu verwendenden Bromide über die Prüfungen nach den Vorschriften des DAB 6 dahin zu erweitern, daß man der zur Prüfung üblichen Bromsalzlösung 1:19 auf 20 cm³ tropfenweise eine mittels Stärke blau gefärbte $\frac{1}{1000}$ Jod-Jodkalium-Lösung hinzufügt. Werden nach Abzug der Tropfenzahl, welche 20 cm³ des Lösungswassers für sich

verbrauchen, mehr als 5 Tropfen der Jodlösung entfärbt; so ist das Bromsalz verdächtig. Es dürfte nicht notwendig sein, bei größerem Tropfenverbrauch den genauen Verbrauch an Jod titrimetrisch zu bestimmen, da solche Bromsalze für photographische Emulsionen besser nicht verwendet werden; auch dann, wenn sie eine erste praktische Erprobung vielleicht ganz gut bestehen. Es ist fraglos, daß gut bereitete, reine Bromsalze nur verschwindend geringe Mengen Jod verbrauchen.

Es ist bekannt, daß die Empfindlichkeit der Jodstärkeblaufärbung an die Anwesenheit von löslichem Jodsalz gebunden ist. Es ist deshalb zweckmäßig, bei der vorliegenden geringen Konzentration der Jod-Jodkalium-Lösung deren Jodkaliumgehalt verhältnismäßig zu erhöhen. — Die Erhöhung der Empfindlichkeit ist klar erkennbar. Von einer $\frac{n}{10}$ Jod-Jodkalium-Lösung nimmt man 10 cm³, gibt sie in eine 1-l-Meßflasche, die schon etwa 500 cm³ reines Wasser enthält, und fügt zuerst 2 g reines Jodkalium und dann eine aus 2 g löslicher Stärke und etwa 100 cm³

kochendem Wasser bereitete Stärkelösung nach deren Abkühlung hinzu. Zuletzt füllt man auf 1000 cm³ mit Wasser auf. Eine solche blaue Jodstärkelösung ist für den gedachten Zweck monatelang genügend haltbar.

Eine ähnliche Jodstärkelösung wurde früher in der photographischen Chemie hauptsächlich gerade dazu verwendet, um die Abwesenheit auch der geringsten Thiosulfat-spuren nachzuweisen. Die Formen, in denen das metallische Silber bei den damals gebrauchten Auskopierpapieren vorlag, waren ja viel empfindlicher gegen Schädigungen durch Thiosulfate und sonstige Schwefelverbindungen als das heutige, dagegen immer verhältnismäßig grobe Silberkorn der Entwicklungspapiere. Keines der heutigen Bilder hält die früher gebräuchliche Auswaschprobe mit Jodstärkelösung auch nur annähernd aus. Eine solche Jodstärkelösung ist auch heute noch im photographisch-chemischen Laboratorium vielseitig und nützlich verwendbar und deshalb sei ihre Verwendung in Erinnerung gebracht. [A. 70.]

Bestimmung geringer Mengen Eisen in Quecksilber

Von Dr. R. KRAUS

Verein für chemische und metallurgische Produktion Werk Aussig a. d. Elbe, Tschechoslowakei

Eingeg. 12. April 1937

Auf dem gewöhnlichen analytischen Wege wird das Quecksilber in Salpetersäure gelöst, nach Verjagen der Salpetersäure mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Eisen im Filtrat nach Oxydation mit Brom entweder nach Fällung mit Ammoniak oder auf colorimetrischem Wege bestimmt. Für die laufende Betriebskontrolle ist dieses Verfahren zu langwierig. Zudem werden erhebliche H₂S-Mengen verbraucht (theoret. 10 l auf 50 g Hg), und es fallen große Filtratvolumina an. Umgeht man das Auswaschen, indem man die Fällung in einem gemessenen Volumen und die Fe-Bestimmung in einem aliquoten Filtratteil vornimmt, so hat man den Nachteil in Kauf zu nehmen, daß nicht das ganze Eisen der Einwaage zur Analyse gelangt. Auch wird dabei vorausgesetzt, daß das gefällte Quecksilbersulfid keine adsorptiven Eigenschaften besitzt, die es befähigen würden, Eisen mitzureißen.

Wir haben deshalb folgende uns kürzer erscheinende Verfahren auf ihre Brauchbarkeit geprüft:

1. Die Destillation.
2. Die Extraktion mit Salzsäure.
3. Die fraktionierte Fällung des Eisens mit Ammoniak.

1. Die Destillation.

Man verdampft oder destilliert das Quecksilber in Porzellan- oder Glasapparaturen und bestimmt Fe im Rückstande. Wir haben uns an vielen Versuchen überzeugt, daß dieses Verfahren nur dann anwendbar ist, wenn das Quecksilber langsam abgedampft oder destilliert wird. Bei zu rascher Destillation besteht die Gefahr, daß Eisen mit den Quecksilberdämpfen mitgerissen wird. Deshalb ist die Bestimmung des Eisens zeitraubend, selbst dann, wenn man im Vakuum — z. B. unter Anwendung einer Ölvakuumpumpe — arbeitet¹⁾.

2. Die Extraktion mit Salzsäure.

Quecksilber durch Extraktion mit Salzsäure eisenfrei zu machen, gelingt nicht ohne weiteres, auch nach dreimaliger Heißbehandlung mit Salzsäure enthält es noch Eisen. Möglicherweise würde eine entsprechend kräftige Rührung

¹⁾ Man könnte das Verfahren im Mikro- oder Halbmikromaßstabe ausarbeiten, doch ist damit noch nicht gesagt, daß die Methodik beschleunigt wird. Man vergesse nicht, daß die laufende Betriebskontrolle Reihenanalysen benötigt, bei welchen Operationen anzustreben sind, die keine dauernde Überwachung der Einzelprobe beanspruchen.

oder Zerteilung, welche das Quecksilber nicht nur in Bewegung hält, sondern auch dessen Oberfläche ständig erneuert, zur vollständigen Herauslösung des Eisens führen, doch haben wir diesen Weg, der uns in apparativer Hinsicht zu anspruchsvoll erschien, nicht weiter verfolgt. Dafür arbeiteten wir mittels der einfachen Salzsäureheißextraktion eine rasche orientierende Eisenbestimmung aus, welche wenigstens die Größenordnung des Fe-Gehaltes in den Grenzen von 0,001 bis 0,05 % Fe anzuzeigen vermag. Die Methode wurde so gestaltet, daß etwa 30 Proben von einem Analytiker gleichzeitig bewältigt werden konnten:

50 g Quecksilberprobe auf der Tarawaage in ein nicht zu enghalsiges 100-cm³-Kölbchen einwiegen (± 1 g spielen keine Rolle), mit 50 cm³ forensischer Salzsäure und 25 cm³ Wasser übergießen, durchmischen und 2 h auf dem Wasserbade (evtl. bedeckt durch eine über den Hals des Kölbchens gestülpte breite Proberöhre) stehenlassen, dann Quecksilber nach Aufsetzen eines Glashahnes abtrennen. Hierzu wird ein Glashahn durch einen gut dichtenden Gummistopfen in den Kölbchenhals eingesetzt, das Kölbchen bei geschlossenem Hahn umgestürzt, geschüttelt, damit sich das Metall unten ansammelt, Hahn vorsichtig geöffnet und Quecksilber mit wenig Lösung vollständig abgelassen. Die Hg-Metall-freie Lösung im Kölbchen mit 10 cm³ gesättigtem Bromwasser versetzen²⁾, auf dem Wasserbade 1 h erwärmen, Brom verkochen, Kölbchen kühlen, mit HCl 1:1 bis zur Marke auffüllen und in der Durchsicht mit Vergleichslösungen colorimetrieren.

Vergleichslösungen:

Von einer genau 1 g FeCl₃ pro Liter enthaltenden Lösung werden

- a) 0,5, b) 2,5, c) 5,0 und d) 25,0 cm³

in die 100-cm³-Kölbchen einpipettiert, je 50 cm³ HCl konz. zugefügt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Durchschütteln erhält man schwach bis stark gelbe Lösungen, die

- a) 0,0005, b) 0,0025, c) 0,005 und d) 0,025 g Fe

in 100 cm³ enthalten oder bei einer Einwaage von 50 g Quecksilber

- a) 0,001, b) 0,005, c) 0,01 und d) 0,05 % Fe

in der Probe anzeigen.

3. Die fraktionierte Fällung des Eisens mit Ammoniak.

Versetzt man eine Ferri- und Aluminiumsalz enthaltende Mercurisalz-Lösung (Chlorid, Nitrat) in der Kochhitze bei Gegenwart von genügend Ammonchlorid mit Ammoniak, so fallen zuerst Fe(OH)₃ und Al(OH)₃ und dann erst weiße Quecksilberverbindungen. Die Eisenfällung ist quantitativ, wenn kein Ferro- und Mercurosalz zugegen ist. Man kann auf diese Weise

²⁾ Bromzusatz erst nach Abtrennung des Quecksilbers!