

**99. F. Vieböck: Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen auf acidimetrischem Wege, I. Mitteil.: Mikro-Analyse.**

[Aus d. Pharmazent.-chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 12. Februar 1932.)

Die in der Folge zu beschreibende Methode geht in einem Grundprinzipie, nämlich der Zerstörung der organischen Substanz, auf das Verfahren von Baubigny und Chavanne<sup>1)</sup> zurück. Darnach wird die Substanz auf nassem Wege mit Chromschwefelsäure verbrannt, wobei Chlor und Brom elementar entweichen und in Natriumbisulfit aufgefangen werden. Gleichzeitig vorhandenes Jod wird bei Gegenwart von Silbernitrat als Silberjodat zurückgehalten, so daß auf diesem Wege eine glatte Abtrennung von den beiden anderen Halogenen erreicht wird. Das Verfahren, dessen Vorzüge wiederholt auch von anderer Seite betont wurden, ist eigentlich in den wenigsten Laboratorien heimisch geworden und konnte die Methode nach Carius nicht verdrängen, obwohl es bei schwer oxydierbaren Substanzen, wie z. B. Derivaten der Anthracen-Reihe, entschieden überlegen ist. Vielleicht liegt das daran, daß man nach Carius gleich sehr dichtes Halogensilber — schon nahezu filtrationsfertig — erhält, während man im vorliegenden Falle die Fällung erst vornehmen muß. Außerdem muß noch das Sulfit zerstört und der Niederschlag durch Waschen mit 15-proz., heißer Salpetersäure vom beigemengten Silber befreit werden<sup>2)</sup>. Nimmt man die Bestimmung maßanalytisch nach Volhard vor, so muß man bei Chlor zur Erzielung einer Genauigkeit von etwa 1% filtrieren, so daß höchstens bei Serien-Analysen ein wesentlicher Zeitgewinn zu verzeichnen ist.

An die mikrochemische Arbeitsweise wurde das Verfahren noch nicht angepaßt, obwohl gerade in jüngster Zeit die Verbrennung mit Chromschwefelsäure zur Bestimmung des Kohlenstoffs mit Erfolg aufgegriffen wurde<sup>3)</sup>. Die Übertragung war in der Tat nicht leicht, und bevor das Verfahren in seine jetzige bequeme Form gebracht werden konnte, bedurfte es mehrerer Hundert von mühsamen Versuchen. Zur Erzielung eines wesentlichen Vorteiles vor anderen Verfahren mußte die Bestimmung maßanalytisch möglich gemacht werden, wobei argentometrische Methoden, wie nach Volhard oder Mohr wegen der geringen, in Betracht kommenden Halogen-Mengen von vorneherein ausschieden. So wurde im Laufe der Vorarbeiten eine Methode ausgearbeitet, nach der die chlorid- bzw. bromidhaltige Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberjodat-Lösung versetzt wird. Nach dem Ausättern mit Essigsäure setzt sich das Silberjodat zu Chlor-(Brom-)silber um, so daß im Filtrat eine dem Chlor-(Brom-)Ion äquivalente Menge Jodat-Ion bestimmt werden kann. Der wesentlichste Vorteil wäre dabei, das kleine Äquivalentgewicht des Chlors ( $1 \text{ Cl} = 6 \text{ J}$ ). Wegen des Nachteiles der Filtration und der strengen Bindung an das Volum der Flüssigkeit wurde das Verfahren trotz der prinzipiellen Brauchbarkeit fallen gelassen, weil die unbedingt notwendige Forderung, mit sehr wenig Absorptionsflüssigkeit arbeiten zu können (um ein längeres Eindampfen zu vermeiden),

<sup>1)</sup> Baubigny u. Chavanne, Compt. rend. Acad. Scieunes **136**, 497 [1903]. Weitere Literatur: Houben, „Die Methoden der organischen Chemie“, 3. Aufl., Bd. I, S. 63.

<sup>2)</sup> Dabei treten Verluste ein, wegen der unter diesen Bedingungen bereits viel zu großen Löslichkeit von Chlorsilber. Diese Art der Aufarbeitung ist aber vermeidbar.

<sup>3)</sup> H. Lieb u. H. G. Krainik, Ztschr. Mikrochem. **3**, 367 [1931].

nicht befriedigend gelöst werden konnte. Das Auffangen von kleinen Chlor-mengen in analytisch einwandfreier Weise ist nämlich wider Erwarten schwierig. Die naheliegende Verwendung von alkalischer Jodkalium-Lösung verlangt wegen der Bildung von Hypojodit eine auch von Spuren oxydabler Substanzen freie Lauge. Aber auch nach der anderen Richtung hin war eine Gefährdung des Resultates nicht ausgeschlossen, denn bei der Zersetzung der Chromschwefelsäure wird Sauerstoff frei, ja sogar die Bildung von geringen Mengen Ozon ist nicht unmöglich. Die bei der Verwendung von neutraler Kaliumjodid-Lösung auftretende Fehlerquelle, durch die Flüchtigkeit des Jods, ließ sich zwar leicht ausschalten, als festes, lediglich angefeuchtetes Kaliumjodid und hinterher geschaltete verdünnte Kaliumjodid-Lösung verwendet wurde; ebenso der Einfluß des Sauerstoffs durch Verdünnung mit einem indifferenten Treibgas.

Die jodometrische Erfassung des Halogens ist aber an die unbedingte Voraussetzung geknüpft, daß nur elementares Halogen übergeht. Das trifft zwar bei Brom, nicht aber bei Chlor zu, dem unter anderem fast immer Chlordioxyd beigemengt ist. Seine Menge ist nicht nur von der Art der Substanz, sondern auch noch von den äußeren Bedingungen, wie z. B. Verbrennungs-Tempo und Höhe der Einwaage, abhängig und kann von einigen Prozenten bis zu  $\frac{1}{5}$  der gesamten Chlormenge schwanken. Das Auftreten von Chlordioxyd braucht aber zunächst noch zu keinem schlechten Resultate zu führen, weil 1 Chlordioxyd in neutraler Lösung genau so wie 1 Chlor 1 Jod abscheidet ( $2 \text{ ClO}_2 + 2 \text{ KJ} = 2 \text{ KClO}_2 + \text{J}_2$ <sup>4)</sup>. In der Tat wurde auch eine ganze Serie richtiger Resultate erhalten. Die Zuverlässigkeit einer solchen Bestimmung ist aber nicht sehr groß, weil mit steigenden Mengen Chlordioxyd die Absorption schwieriger wird und im übrigen auch die Bestimmung des Chlordioxys nicht ganz korrekt ist, da die Reaktion nicht ideal nach obiger Gleichung verläuft. Außerdem ist es, wie aus den Versuchen mit einer neutralen Hydrazinsulfat-Lösung als Absorptionsflüssigkeit hervorgeht, auch gar nicht möglich, die Bildung von Chlordioxyd durch Änderung der Verbrennungs-Bedingungen mit Sicherheit auszuschließen. Die eigenartigen stöchiometrischen Verhältnisse, die bei der Verwendung einer gegen Methylrot neutralisierten Hydrazinsulfat-Lösung in Erscheinung treten, ermöglichen auf raschem Wege einen guten Einblick in die Zusammensetzung des übergehenden Gasgemisches. 4 Äquiv. Chlor reagieren mit 1 Mol. Hydrazinsulfat unter Bildung von 4 Äquiv. Salzsäure; titrierbar werden aber 5 Säure-Äquivalente, weil auch die an das Hydrazin gebundene Säure frei wird (basische Zwischenprodukte treten nicht auf). Aus diesem Grunde werden die Resultate zu tief, wenn mit dem Chlor Salzsäure, oder zu hoch, wenn Chlordioxyd übergeht, während die eventuell gravimetrisch bestimmte Chlor-ionen-Menge immer korrekt bleibt.

Durch geeignete Änderung der Versuchs-Bedingungen (Mitverbrennen halogenfreier Substanzen) läßt sich nun als sehr wahrscheinlich zeigen, daß Salzsäure und auch Chromylchlorid sekundär durch Reaktion von bereits gebildetem Chlor mit noch unverbrannter, aber leicht chlorierbarer Substanz

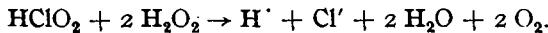
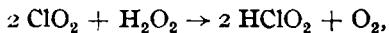
<sup>4)</sup> Das gebildete Chlorit reagiert weiter (bei Gegenwart von Spuren von Wasserstoff-Ionen), dabei entsteht Jodat und Chlorid (Bray, Ztschr. phys. Chem. 54, 731). Die Bedingungen unter denen Jodat nicht mittitriert wird, sind aber derart, daß  $\frac{1}{100}$ -Lösungen die Jodtitration fehlerhaft wird; etwas größere Mengen Chlordioxyd machen dann eine Bestimmung unmöglich.

entstehen. Ihr Auftreten bleibt demnach aus, wenn die Chromschwefelsäure eine genügend hohe Silber-Konzentration aufweist. Mit der Steigerung der Silber-Konzentration wird aber auch die Bildung von Chlordioxyd eingeschränkt (diese Erfahrung gilt aber nur für die wenigen untersuchten Fälle). Wesentlich ist der Einfluß der Chromsäure-Konzentration. Die Menge des gebildeten Chlordioxys steigt mit der „Anfangs-Konzentration“ der Chromsäure. (Aus diesem Grunde wird bei der späteren Beschreibung der Ausführung nicht Chromsäure, sondern das langsamer in Lösung gehende Kaliumbichromat verwendet.) Damit im Zusammenhange entsteht bei der Bestimmung von Natriumchlorid (also feinverteiltem Chlorsilber) fast kein Chlordioxyd, während bei der Verbrennung von Chlorsilber in Substanz (in groben Knöllchen) viel Chlordioxyd auftritt.

Es wurde nun in einer etwa 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung eine Absorptionsflüssigkeit gefunden, die in allen Fällen zu einer acidimetrischen Bestimmung verwendet werden kann. Die Absorption des Chlors verläuft in glatter Reaktion unter Bildung von Salzsäure und Sauerstoff:



Die Aufnahme des Chlordioxys verläuft langsamer und wahrscheinlich in mehreren Stufen. Der Weg dürfte über die chlorige Säure führen. Ihre Anwesenheit kann an dem langsamen Ausbleichen einer mit Methylrot gefärbten Lösung erkannt werden:



Es entsteht also in jedem Falle auf 1 Atom Chlor 1 Äquivalent titrierbare Säure, und zwar Salzsäure, denn bei der Zersetzung von Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat, bei dem nur Chlordioxyd in Betracht kommt, wurden in der Vorlage genau soviele Chlor-Ionen wie Wasserstoff-Ionen gefunden. Die ebenfalls mögliche Reaktion:  $2 \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$ , bei der Chlorsäure entstehen müßte, kommt also wegen ihrer Langsamkeit nicht in Betracht. Daß also Perchlorat- und Chlorat-Chlor ebenfalls mit Hilfe dieser Methode bestimmt werden kann, ist gewiß nicht ohne Bedeutung und beweist überdies die Vollständigkeit der Absorption.

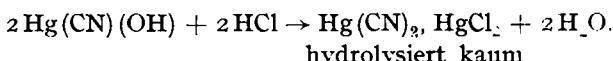
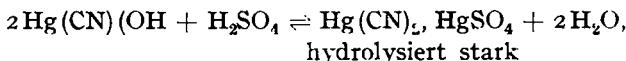
Die für mikro-analytische Zwecke noch erforderliche vollständige Überreibbarkeit des Chlors, sowie absolut sichere Zurückhaltung von Schwefelsäure wurde durch viele Versuche erwiesen. Das eben Gesagte gilt auch für Brom, nur liegen hier die Reaktions-Verhältnisse einfacher. Bei der Verbrennung von Nitro-Körpern gehen allerdings kleine Mengen Salpetersäure mit über. Überraschenderweise betragen diese nur einige Prozente der absolut möglichen Menge. Eine Störung durch die als schwerverbrennlich bekannte, flüchtige Essigsäure kommt nach den Versuchen mit Natriumacetat nicht in Frage.

Die mit Lauge austrierte Lösung braucht zu einer gravimetrischen Bestimmung des Chlors lediglich etwas eingeengt werden. Nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure fällt man zunächst mit der berechneten Menge Silbernitrat (Titration-Ergebnis), wartet bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat und setzt jetzt erst einen Silbernitrat-Überschuß hinzu<sup>4)</sup>), läßt

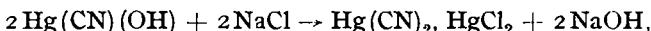
<sup>4)</sup> Fällt man gleich mit überschüssiger Silbernitrat-Lösung, so enthält der Niederschlag immer Silbernitrat, ein Umstand, der nicht immer beachtet wird.

gut erkalten und verfährt in gewohnter Weise. Wer das Chlor lediglich gravimetrisch bestimmen will, kann ebensogut eine schwach alkalische Hydrazinsalz-Lösung als Absorptionsflüssigkeit benützen. Im allgemeinen wird man aber eine gravimetrische Kontrolle des Resultates bei der Titration als überflüssig weglassen.

Vorteilhafter wird man die Säure-Titration durch die unten angeführte, ebenfalls acidimetrische, aber spezifische Halogen-ionen-Bestimmung ergänzen. Die noch unveröffentlichte Methode soll hier nur soweit beschrieben werden, als dies für ihre praktische Anwendung notwendig erscheint. Quecksilberoxycyanid verhält sich in wäßriger Lösung wie eine neutral reagierende Verbindung; so genügen für 5 ccm gesättigter Lösung einige Tropfen  $\frac{1}{100}$ -n. Schwefelsäure, um saure Reaktion gegen Methylrot hervorzurufen. Anders ist das bei der Verwendung von Salzsäure, von der, wegen der besonderen Affinität des Chlors zum Quecksilber, nahezu stöchiometrische Mengen notwendig sind, um einen  $p_H < 6$  zu erreichen. In gewissem Sinne kann man daher sagen, daß Quecksilberoxycyanid nur Halogenwasserstoff-säuren gegenüber als Base fungiert (tatsächlich handelt es sich in beiden Fällen um Gleichgewichte, die aber recht verschiedene Lage aufweisen):



Bringt man also zu einer natriumchlorid-haltigen Lösung Quecksilberoxycyanid, so entsteht nach einem Gleichgewicht Lauge:

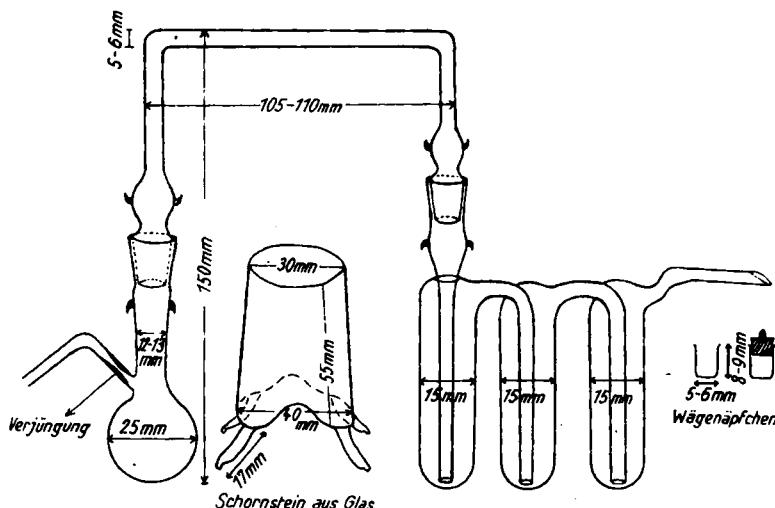


die mit Schwefelsäure wegitriert werden kann. Bei Anwendung eines großen Überschusses an Quecksilberoxycyanid kann nun das Gleichgewicht soweit nach rechts verschoben werden, daß schon 96–97 % austitriert sind, bevor der  $p_H$  kleiner als 6 wird. Von nun ab erscheint die Lösung etwas gepuffert, der Äquivalenzpunkt fällt aber noch in das Umschlag-Intervall des Methylrots und kann daran erkannt werden, daß die Pufferung hinterher praktisch aussetzt. Dank der günstigen Lage des Äquivalenz-Punktes ist die Titration auch mit  $\frac{1}{100}$ -n. Lösungen möglich. Der Äquivalenz-Punkt verschiebt sich aber mit der Temperatur und Verdünnung (erhöhte Hydrolyse des Quecksilberchlorids). Man muß daher auf eine Vergleichs-Lösung titrieren. Dieser Forderung kann man im vorliegenden Falle um so leichter nachkommen, weil man schon durch die erste Titration über die absolute Chlormenge orientiert ist. Man braucht also hierzu lediglich eine Lösung, die im gleichen Volum gleichviel Oxycyanid und Indicator enthält, mit annähernd soviel Salzsäure (aus  $\frac{1}{10}$ - oder  $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure) als bei der ersten Titration Lauge verbraucht wurde, zu versetzen. Die Vergleichung der Lösungen kann man dann noch bei verschiedenem  $p_H$  vornehmen, weil sich dieser mit der Erhöhung der Oxycyanid-Menge nach der alkalischen Seite, durch einfaches Verdünnen der Lösung nach der sauren Seite um eine Kleinigkeit verschieben läßt. Bei einiger Übung beträgt dann die Unsicherheit höchstens 1–2 Tropfen  $\frac{1}{100}$ -n. Säure, was für eine Kontrolle vollkommen genügt. Bei der Bestimmung von Alkali-bromid liegt der Fall insofern viel günstiger, als man mit bedeutend weniger

Oxycyanid und — falls es nur auf eine Kontrolle ankommt — auch ohne Vergleichs-Lösung arbeiten kann. Man titriert dann einfach auf deutliche Rotfärbung.

### Beschreibung der Versuche.

Der Apparat<sup>6)</sup>. Maße und Bau gehen ohne weiteres aus der Zeichnung hervor.



Die Reagenzien. 1) Perhydrol „Merck“ garantiert säure-frei“. Man verdünnt jeweils auf etwa das 10-fache und neutralisiert gegen Methylrot bis zur ausgesprochen alkalischen Farbe. — 2) Das Methylrot muß aber unbedingt in Form von Methylrot-Natrium angewendet werden, weil im Falle der Verwendung einer alkohol. Lösung durch Oxydation des Alkohols etwas Iissigsäure entsteht. Die Indicator-Lösung stellt man sich durch Lösen von 300 mg gut zerriebenen Methylrots in 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und 100 ccm Wasser in der Siedehitze her, filtriert und füllt auf 200 ccm auf, oder gibt ab und füllt auf. — 3) Silbersulfat-haltige, konz. Schwefelsäure: 10 g Silbersulfat werden in 400 g Schwefelsäure gelöst. Am besten verwendet man Kahlbaum-Reagenzien. Die Lösung bewahrt man in einer Flasche mit aufgeschliffener Kappe. — 4) Kaliumbichromat, Kahlbaum zur Analyse. Das Präparat ist absolut halogen-frei<sup>7)</sup>. — 5)  $\frac{1}{100}$ -n., möglichst kohlensäure-freie Lauge, dargestellt aus  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge (aus Öllauge) durch Verdünnen mit gnt ausgekochtem Wasser.

Für die Kontroll-titration: 1)  $\frac{1}{100}$ -n. Schwefelsäure. — 2)  $\frac{1}{100}$ - oder  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 3) Eine gesättigte Quecksilberoxycyanid-Lösung, die in braunem Glase aufbewahrt wird. Zur Herstellung der Lösung kann man von dem sog. Hydrargyrum oxycyanatum verum des Handels nach 1-maligem Umkristallisieren aus heißem Wasser ausgehen. Will man es selbst herstellen, so erhitzt man am besten 25—30 g Quecksilbercyanid mit 20 g Quecksilberoxyd und 200 ccm Wasser 1—2 Stdn. im Wasserbade und gießt die über dem unverbrauchten Quecksilberoxyd stehende Flüssigkeit durch ein Faltenfilter. Beim Erkalten krystallisiert reines Oxycyanid. Von diesem wird die quecksilbercyanid-reiche Mutterlauge abgegossen und neuerdings mit dem Quecksilberoxyd

<sup>6)</sup> Zu beziehen bei H. Gareis, Wien IX, Hörlgasse 4.

<sup>7)</sup> Ob die Silbersulfat-Schwefelsäure chlor-frei ist, erkennt man bereits am Fehlen jeglicher Opalescenz; beim Kaliumbichromat überzeugt man sich im Zweifelsfalle durch einen Blindversuch unter den Bedingungen der Analyse.

erhitzt, was man nötigenfalls mehrmals vornimmt. Da das trockne Salz explosiv ist, bewahrt man die feuchte Krystallmasse auf, oder stellt gleich die gesättigte, wäßrige Lösung her. 1 Tl. Quecksilberoxycyanid löst sich in etwa 70 Tln. kaltem Wasser. Da man nur mit Vergleichslösungen arbeitet, braucht die Quecksilberoxycyanid-Lösung auch nicht streng neutral zu sein, es genügt, wenn 10 ccm der Lösung auf Zusatz von 0.2 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Schwefelsäure deutlich saure Reaktion zeigen.

### Ausführung der Analyse.

Luft-konstante Substanzen wähgt man im offenen Nämpfchen, hygroscopische Substanzen im Nämpfchen mit Stopfen. Zum Einstellen in den Exsiccator benützt man einen Kork, in den man entsprechende Bohrungen angebracht hat. Bei chlor-haltigen Substanzen wähgt man soviel ein, daß 1.5—3 mg Chlor, bei brom-haltigen Substanzen etwa 5 mg Brom in Betracht kommen. Der Apparat wird wie der Methoxylbestimmungs-Apparat mit Hilfe eines gelochten, in 2 Teile zerschnittenen Korkes und einer Klammer so eingespannt, daß der Boden des Kölbchens etwa 6 ccm über der Öffnung des Mikro-brenners zu stehen kommt. Das seitliche Ansatzrohr des Kölbchens wird mit einem kleinen, mit Luft gefüllten Gasometer — im Notfalle genügt auch eine Liter-Flasche mit aufgesetztem Tropftrichter — durch ein zwischen geschaltetes Natronkalk-Rohr und einer mit Schwefelsäure beschickten Waschflasche verbunden. Die Luft durchstreicht zuerst den Natronkalk und dann die Schwefelsäure. Das Kölbchen beschickt man mit 0.5—1 g Kalium-bichromat und sodann mit Hilfe eines Trichters mit soviel Silbersulfat-Schwefelsäure, daß es bis zum mindestens  $\frac{2}{3}$  gefüllt ist. Beim Herausnehmen des Trichters ist darauf zu achten, daß der Schliff und die obersten Partien des Halses nicht mit der silber-haltigen Schwefelsäure benetzt werden. Hierzu benützt man am besten einen Trichter, dessen Lauf diametral zwei Glasdorne trägt oder ein in den Hals eingeschobenes Hilfsröhrchen, durch das man den Trichter gefahrlos zurückziehen kann. Nun füllt man das Absorptionsgefäß mit frisch neutralisiertem Wasserstoffsuperoxyd soweit, daß die beiden ersten Gefäße voll laufen und die Flüssigkeit schon in das dritte Gefäß übersteigt; dann füllt man dieses durch Neigen des Apparates bis zu mindest  $\frac{1}{3}$ . Das erste Gefäß soll also bis zu  $\frac{2}{3}$  gefüllt bleiben. Im ganzen wird man hierzu 15—17 ccm benötigen. Das Absorptionsgefäß wird angeschlossen, ebenso der Zersetzungskolben, dessen Schliff mit Hilfe eines Glasstabes mit reiner konz. Schwefelsäure benetzt wurde. Durch Drehen der Klammer wird der Apparat schief gestellt, der Luftstrom auf etwa 1 Blase in der Sekunde eingestellt. Dabei wird noch etwas Flüssigkeit aus dem zweiten in das dritte Absorptionsgefäß gepreßt. Nun richtet man den Apparat gerade, läßt die Substanz samt dem Nämpfchen mit Hilfe einer Pincette in den Kolben fallen und schließt wieder an.

Durch Schütteln des ganzen Apparates bewirkt man das Herausfallen der Substanz aus dem Nämpfchen. Die Substanz verteilt sich hierbei, was die gleichmäßige Führung der Verbrennung sehr erleichtert. Gelingt es nicht, die Substanz aus dem Gefäß herauszubringen, so wird man dies durch langsameres und vorsichtigeres Erhitzen wettmachen. Der Mikro-brenner wird auf die kleinst mögliche Flamme eingestellt und die Flamme vor Luftzug durch den Schornstein geschützt. Nach 1—2 Min. setzt Gasentwicklung ein. Sollte diese zu stark werden, so kann man unbedenklich die Flamme entfernen, denn ein Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit kommt infolge des

Fehlens einer Dampf-Kondensation überhaupt nicht in Frage. Eine Steigerung des Erhitzen ist meist unnötig und soll nur mäßig vorgenommen werden, immer im Einklang mit der bereits bestehenden Gasentwicklung. Die Zersetzung ist meist sehr lebhaft und oft schon nach 10 Min. abgeschlossen. Das Übergehen von Halogen verrät sich dadurch, daß die Flüssigkeit im ersten Absorptionsgefäß rasch rot wird. Auch im zweiten und dritten Absorptionsgefäß tritt Rotfärbung durch Kohlensäure ein. Mit fortschreitendem Übergehen von Halogen, insbesondere aber wenn Chlordioxyd mitgeht, wird das Methylrot in der ersten und oft auch in der zweiten Vorlage zerstört. Die dritte Vorlage, in die fast nie Halogen kommt, höchstens bei sehr rascher Zersetzung oder bei großen Substanzmengen, behält demnach die Färbung durch den Indicator, nur daß die anfänglich durch Kohlensäure bewirkte Rotfärbung wieder zurückgeht und nach 25–30 Min. einer Zwischenfarbe, etwa orange, Platz macht. Von nun ab ist die Flüssigkeit praktisch frei von Kohlensäure. Da der ganze Verlauf der Analyse an diesem Farbenspiel sehr gut beobachtet werden kann, wird das eingangs beschriebene Neigen des Apparates und Durchleiten von Luft empfohlen, denn nur auf diese Weise kann vermieden werden, daß bei lebhafterer Zersetzung etwas saure Flüssigkeit aus der zweiten Vorlage in die dritte gebracht wird. Unter solchen Umständen könnte dann weder die Vollständigkeit der Absorption, noch das Verschwinden der Kohlensäure aus dem dritten Gefäß abgelesen werden. Sobald die Kohlensäure wieder vertrieben ist, nimmt man das Absorptions-Gefäß ab, entleert es durch schöpfende Bewegungen in einen 100 ccm fassenden Jenaer Erlenmeyer-Kolben, spült 2–3-mal mit 3–5 ccm kohlensäure-freiem Wasser nach und spült auch noch den Schliff am Apparat ab. Zum Schluß füllt man das erste Absorptions-Gefäß noch bis zur Hälfte mit Wasser, setzt es neuerdings an, nimmt den Schlauch von der Waschflasche ab und saugt das Wasser etwas über Schliffhöhe hinauf. Den Inhalt des Erlenmeyer-Kolbens titriert man bis auf rein gelb und läßt nun zur Kontrolle das letzte Spülwasser zufließen. Um bei diesen Operationen bei einem möglichst kleinen Volum zu bleiben, verwendet man eine kleine Spritzflasche, deren (sonstiges) Mundansatzstück spitz ausgezogen ist. Auf diese Weise kann man immer sparsam ausgießen, anstatt zu blasen, so daß man das Spülwasser nicht mit Kohlensäure verunreinigt. Will man nicht von vornherein kohlensäure-frei arbeiten, sondern diese erst zum Schluß auskochen, so muß man die Flüssigkeit vor dem Zutritt von Flammengasen durch ein aufgelegtes Uhrglas schützen ( $\text{SO}_2$ ). Infolge der kräftig einsetzenden Sauerstoff-Entwicklung aus dem Wasserstoffsuperoxyd genügt 1-maliges kurzes Aufkochen<sup>8)</sup>. Man titriert dann zunächst so weit, daß der Indicator zum Umschlagen neigt, kocht auf, setzt nach dem Abkühlen neuerdings Indicator hinzu (Methylrot wird durch heißes Wasserstoffsuperoxyd zerstört) und titriert zu Ende. Der Endpunkt wird leichter wahrgenommen, wenn man mit nicht zu wenig Indicator arbeitet. Das gilt für die erste Neutralisation und auch für die nunmehr anschließbare

#### Kontrollbestimmung

mit Quecksilberoxycyanid. Zu diesem Zweck bringt man in einen vollständig gleich gebauten Erlenmeyer-Kolben so viel kohlensäure-freies Wasser als der austitrierten Probe entspricht, mißt mit einer Mensur 10 ccm Quecksilber-

<sup>8)</sup> Man überzeuge sich aber durch einen Blindversuch, ob das Wasserstoffsuperoxyd beim Kochen die Neutralität hält, andernfalls ist eine Korrektur nötig.

oxycyanid-Lösung ab und setzt nun so viele ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure hinzu, als zuerst Lauge verbraucht wurde. Da diese Menge nicht ganz genau stimmen muß, kann man natürlich auch die entsprechende Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure verwenden. Nun bringt man auch zur Probeflüssigkeit 10 ccm Quecksilberoxycyanid-Lösung und titriert mit  $\frac{1}{100}$ -n. Schwefelsäure bis zum Farbton, den die mit der gleichen Menge Indicator versetzte Vergleichslösung zeigt. Bringt man nun zu beiden Proben neuerlich etwas Quecksilberoxycyanid-Lösung, so muß sich der Farbton bei beiden in gleicher Weise verändern.

Bei der Bestimmung des Broms kann man von einer Vergleichslösung absehen; man verwendet dann einfach  $\frac{1}{3}$  bis höchstens  $\frac{1}{2}$  soviel ccm Quecksilberoxycyanid-Lösung als Bromwasserstoffsäure titriert wurde und titriert auf sauer.

I ccm n-Lauge bzw. -Säure entspricht 0.3546 mg Cl,

I " " " " " 0.7992 mg Br.

Wegen der Einfachheit der Bestimmung und des Verbrennungsvorganges wird man das Verfahren auch dann wählen, wenn es sich lediglich um eine Art qualitativer Prüfung auf Chlor in Substanzen handelt, wie z. B. bei Reinheitsprüfungen oder präparativem Arbeiten. Aus demselben Grunde dürfte auch gar kein Bedürfnis bestehen, die sicher mögliche Übertragung der Methodik auf die katalytische Verbrennung durchzuführen.

#### Beleganalysen.

##### I. Chlor-Bestimmungen.

Substanz	Ein-waage mg	Ver-bruch ccm $\frac{1}{100}$ -n. Lauge	Gef. %	Ber. %	Kontrollbestim-m. mit Oxycyanid. Verbrauch ccm $\frac{1}{100}$ -n. Säure
Natriumchlorid .....	4.329	7.367	60.35	60.66	7.38
	4.309	7.337	60.38		7.37
Chlor-anilin .....	6.935	5.434	27.79		5.43
	6.938	5.505	28.14	27.81	5.43
	6.080	4.764	27.78		4.75
Chlor-acetanilid .....	5.939	3.491	20.84		3.46
	5.307	3.157	21.09	20.92	3.15
	7.769	4.564	20.83		4.59
Chlor-benzoësäure .....	4.207	2.679	22.58		2.67
	7.772	4.969	22.67	22.66	4.95
	8.312	5.323	22.71		5.29
Trichlor-phenol .....	5.977	9.012	53.47		9.01
	3.738	5.624	53.35	53.89	5.69
	4.353	6.592	53.70		6.64
Chloralhydrat*) .....	3.239	5.819	63.71		5.88
	4.826	8.690	63.85	64.32	8.75
	3.307	5.937	63.66		5.97
				Ber. % Cl	
m-Chlor-nitro-benzol**) .	7.285	4.675	22.76		4.594 22.36
	6.344	4.230	23.64	22.51	4.010 22.41
	7.700	5.300	24.41		4.910 22.61

\*) Chloralhydrat ist ziemlich flüchtig.

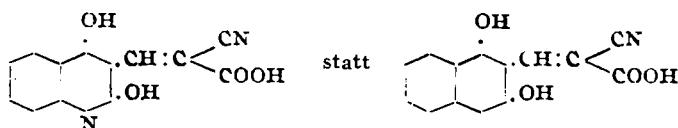
\*\*) Die Werte sind wegen der übergelöhten Salpetersäure zu hoch, siehe aber die Kontrollbestimmung.

## II. Brom-Bestimmungen.

Substanz	Ein-waage mg	Ver- brauch ccm $\frac{1}{100}$ -n. Lauge	Gef. %	Ber. %	Kontrollbestimm. mit Oxycyanid. Verbrauch ccm $\frac{1}{100}$ -n. Säure
Dibrom-veratrumsäure .	8.005 9.236	4.736 5.465	47.30 47.29	47.03	5.44
Tribrom-phenol .....	4.619 6.055 5.079	4.210 5.514 4.592	72.84 72.78 72.26	72.48	4.26 5.54 4.62
Brom-campher .....	6.383 9.626 5.451	2.802 4.143 2.353	35.08 34.40 34.50	34.59	2.82 4.22 2.36
Bromalhydrat + H <sub>2</sub> O .	6.568	6.229	75.80	75.68	
Bromalhydrat.....	6.746 3.331	6.693 3.336	79.29 80.04	80.24	3.35

## Berichtigungen.

Jahrg. 65, [1932], Heft 1, S. 61, 100 mm v. o. lies:

Jahrg. 65 [1932], Heft 2, S. 148, Kopf der Tabelle: lies „E( $\Sigma\gamma - \Sigma\alpha$ ) in %“ statt „E $\Sigma\gamma$ “.Jahrg. 65 [1932], Heft 2, S. 293, 18 mm v. o. lies „= C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>“ statt „= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>“