

## Viertes Capitel.

## Chlor, Brom und Jod in salzartigen Verbindungen zusammen.

119) 1 CC. Silberlösung = 0,014343 Chlorsilber.

Wenn diese drei Salzbilder alle zusammen oder je zwei zusammen in einer Verbindung vorkommen, so kann man, wegen der grossen Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens derselben, eigentliche Trennungsmethoden in den meisten Fällen nicht anwenden, sondern die Bestimmung geschieht auf indirectem Wege.

Man kann Chlor und Jod annähernd durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak und die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit des Jodsilbers trennen. Die Resultate gehören aber nicht zu den schärfsten.

Ausserdem lässt sich Jod durch sein Verhalten zu neutralem Eisenchlorid von Chlor und Brom trennen. Da ein eigentliches Eisenjodid nicht zu existiren scheint, oder sich wenigstens durch blosse Erhitzung in Eisenjodür und Jod trennt, so kann man aus einer Jodverbindung durch Destillation mit überschüssigem Eisenchlorid die ganze Menge des Jods als solches ausscheiden und am besten nach der Arsenikmethode maassanalytisch bestimmen.

Es bleibt alsdann in der Flüssigkeit eine dem Jod entsprechende Menge Eisenchlorür, welche mit Chamäleon bestimmt werden kann. Wenn demnach alle drei Salzbilder zugleich vorhanden sind, so kann man das Jod durch die genannte Methode isoliren und allein bestimmen. Wollte man im Rückstande der Destillation noch das Chlor und Brom bestimmen, so müsste man statt des Eisenchlorids ein anderes Eisenoxydsalz, beispielsweise schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak oder schwefelsaures Eisenoxydkali (Eisenalaun) anwenden. Im Allgemeinen kommen aber die drei Salzbilder sehr selten zusammen vor, und der häufigste Fall ist jener, wo viel Chlor mit wenig Brom (Mutterlaugen der Salinen), viel Chlor mit wenig Jod (Kelp, Varec), oder viel Jod mit wenig Chlor (künstliche Jodpräparate, unreines Jodkalium) zusammen vorkommen.

## Chlor und Brom \*).

Diese beiden Körper können analytisch gar nicht getrennt werden. Die Löslichkeit beider Silberverbindungen in Ammoniak ist sehr wenig

\*) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 76.



verschieden, und es giebt auch bis jetzt keinen Körper, welcher einen der beiden Stoffe ohne den anderen durch Destillation zu trennen erlaubte. Es bleibt also ihre Trennung, wie bisher, der indirecten Methode überlassen. Die älteste und gewöhnlichste Art der Ausführung besteht darin, dass man einen Theil von dem bromhaltigen Silberniederschlage, dessen Gewicht im Ganzen bestimmt wurde, in einem Strome von Chlorgas erhitzt, bis er keine Gewichtsabnahme mehr zeigt, und aus dem ermittelten Gewichtsverluste das Brom berechnet.

Eine Modification besteht darin, dass man den gemischten Niederschlag ganz und gar in einer Kugelhöhre mit Wasserstoffgas reducirt, und aus dem Gewichte des trockenen Niederschlags und jenem des darin enthaltenen metallischen Silbers das Brom berechnet, oder endlich, dass man den Niederschlag mit Zink reducirt, was jedoch Rose als ungenau verwirft.

Alle diese Operationen sind sehr mühsam; sie erfordern ein mehrere Stunden dauerndes Glühen und Entwickeln des Chlorgases, so wie viele Wägungen, und dürfen nur mit kleinen Mengen Substanz ausgeführt werden, wenn die Operation nicht Tage lang dauern soll. Dadurch wird von einem Theile auf das Ganze geschlossen und der Fehler in jedem Falle multiplicirt.

Eine wesentliche Verbesserung hat die Methode durch Fehling erhalten, welcher entdeckte, dass bei theilweiser Fällung der Chlor- und Bromverbindung mit Silber der ganze Bromgehalt in dem ersten Niederschlage enthalten sei. Denn obschon Chlor grössere Affinität zu den Metallen hat, als das Brom, so veranlasst dennoch die grössere Unlöslichkeit des Bromsilbers gegen das Chlorsilber einen allmäligen Austausch, bis alles Brom gefällt ist.

Es gehört deshalb zur vollständigen Fällung eine längere Digestion des Niederschlags und öfteres Umschütteln, damit alles Brom wirklich in den Niederschlag komme. Warum Fehling eine Erwärmung des Niederschlags in der Flüssigkeit vermieden haben will, konnte ich nicht finden, da eine solche bei genügender Verdünnung und späterer Abkühlung die Zersetzung nur beschleunigen musste.

Fehling behandelt nun einen bestimmten Theil des gewogenen Niederschlags in einer Kugelhöhre mit Chlorgas in bekannter Weise.

Um diese so langwierige, auch leicht zu Täuschungen und Fehlern führende Methode, wenn unzersetzte Bromsilberüberreste umhüllt bleiben, zu vermeiden, habe ich die Sache gerade umgekehrt. Ich wäge das reine Silber, was ich zur Fällung nehme, und wende dies ganz an. Bestimme ich nun noch das Gewicht des aus dem Silber erhaltenen Niederschlags, so habe ich alle Data, um das Brom zu berechnen. Es lässt sich nicht leicht ein Körper reiner darstellen und schärfer abwägen, als reines ausgewalztes Silber. Nachdem man das Silber in derjenigen Menge abgewogen hat, dass es in jedem Falle hinreicht, den ganzen Bromgehalt und noch einen Theil des Chlorgehaltes zu fällen, bringt



man es in eine Kochflasche, löst es in verdünnter Salpetersäure ohne Verlust auf, und fügt die zu untersuchende Flüssigkeit, gewogen oder gemessen, hinzu. Man lässt das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrütteln stehen und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Das kann mit oder ohne Filtration geschehen. Im ersten Falle bringt man den ganzen Niederschlag auf ein Filtrum, dem man ein anderes von demselben Papiere ganz gleich gemacht hat. Nach gehörigem Auswaschen trocknet man beide Filter in demselben Raume, zuletzt bei mindestens 120° C. (96° R.), legt beide zwischen zwei Paar ganz gleich gemachten Uhrgläsern auf die Wage, und bestimmt das Mehrgewicht des mit dem Niederschlage versehenen Filters.

Ohne zu filtriren lässt man die Flüssigkeit in einem vorher gewogenen Porzellantiegel absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mehrermal mit einem Quetschhahnheber ab, bis das Wasser auf Platinblech keine Flecken mehr lässt, trocknet dann aus und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Da von dem Silberniederschlag immer kleine Theilchen auf der Oberfläche schwimmen, so hat man Sorge zu tragen, dass man mit dem Heber nur den mittleren Theil herausziehe.

Man hat demnach zwei Thatsachen: 1) das absolute Gewicht des brom- und chlorhaltigen Silberniederschlags durch unmittelbare Wägung; 2) das Gewicht des darin enthaltenen Silbers aus der zur vollständigen Fällung beider Körper nöthigen Silbermenge.

Wir gelangen nun durch folgende Betrachtung zur Berechnung des Broms und des Chlors in der Verbindung.

Bei der gleichen Menge Silber wiegt Bromsilber mehr als Chlorsilber, und zwar gerade so viel, als das Atom Brom schwerer ist, als das Atom Chlor. 187,94 Bromsilber geben, wenn man durch einen Strom Chlorgas das Brom in der Hitze austreibt, 143,43 Chlorsilber. Wir machen die letzte Operation nicht, sondern berechnen die Menge des Chlorsilbers aus den verbrauchten CC. Silberlösung. Jeder CC. entspricht

$\frac{1}{10000}$  Atom oder 0,014343 Grm. Chlorsilber. Wir haben also die verbrauchten CC. Silberlösung mit 0,014343, wozu Nr. 119 der Tafeln dient, zu multipliciren, um das Gewicht des dem Silber entsprechenden Chlorsilbers zu erhalten.

Der Unterschied zwischen 1 Atom Bromsilber (187,94) und 1 Atom Chlorsilber (143,43) ist 44,51, und es ist einleuchtend, dass für 1 Atom Bromsilber, welches 1 Atom Brom enthält, dieser Unterschied constant ist.

Wegen dieser Proportionalität fragen wir, mit welcher Zahl man den gefundenen Unterschied multipliciren müsse, um Brom zu erhalten. Es ist also:

$$44,51 \cdot x = 79,97, \text{ woraus der zu suchende Factor} = \frac{79,97}{44,51} \\ = 1,796 \text{ sich herausstellt.}$$



Man hat also den Unterschied zwischen dem gewogenen Brom und Chlorsilberniederschlag und dem berechneten reinen Chlorsilber mit 1,796 zu multipliciren, um das Brom in Grammen zu erhalten.

Der Niederschlag mag so viel Chlorsilber enthalten, wie immer, dies übt auf das Resultat keinen Einfluss. Denn wäre er reines Chlorsilber, so würde er so viel wiegen, als die Berechnung aus dem Silber ergibt. Es existirte alsdann keine Differenz, folglich wäre auch der Bromgehalt Null.

In gleicher Art kann man auch den Chlorgehalt berechnen. Die Differenz 44,51 ist auch proportional mit 1 At. Chlor. Man sucht also die Zahl, womit die Differenz zu multipliciren ist, um das Chlor zu erhalten, in gleicher Art durch den Ansatz:

$$44,51 \cdot x = 35,46$$

$$\text{woraus } x = \frac{35,46}{44,51} = 0,796.$$

Die beiden Zahlen 0,796 und 1,796 verhalten sich wie die Atomgewichte des Chlors und Broms, aus denen sie durch Division mit derselben Zahl (44,51) entstanden sind.

Es ist einleuchtend, dass je grösser der Bromgehalt des Gemenges ist, desto grösser auch die Gewichts-differenz des gemischten und des auf Chlorsilber berechneten Niederschlages ist, und dass alsdann das Resultat zuverlässiger werden müsse. Da in den meisten Fällen der Bromgehalt gegen den Chlorgehalt sehr klein ist, so ist dem Umstande einer grossen Differenz kein Vorschub geleistet. Darin besteht schon der Vorzug von Fehling's Methode, dass er durch theilweise Fällung einen weit bromreicheren Niederschlag erhält. Ich habe, diesen Weg verfolgend, ein noch schöneres Resultat erhalten, indem ich das Brom isolirte und dadurch einen Niederschlag erzeugte, der den ganzen Bromgehalt einschliesst und so rein ist, dass er gelb erscheint.

Wenn man Bromsalze mit Salzsäure und Braunstein destillirt, so geht erst alles Brom über, und man kann den Moment, wo das letzte Brom übergeht, ganz scharf erkennen, indem in der Röhre gelb und farblos dicht an einander stossen. Es kommt nicht darauf an, dass nicht auch etwas Chlor übergehe, wenn nur alles Brom übergegangen ist.

Das Brom leite ich in überschüssiges Ammoniak, worin sich Bromammonium bildet. Dieses wird mit Salpetersäure angesäuert, und unter Zusatz von chromsaurem Kali mit Zehentsilberlösung ausgemessen. Der Niederschlag ist licht citronengelb und fast reines Bromsilber, dessen Gewicht bestimmt wird.

Aus dem Gewicht des gewogenen und des zu Chlorsilber berechneten Niederschlages findet man, wie oben, das Brom. Diese Methode ist ganz besonders am Platze, wenn der Bromgehalt allein mit grosser Schärfe bestimmt werden soll, wie in den Mutterlängen der Salinen, wo der Chlorgehalt eine fast gleichgültige Sache ist.

Anwendungen dieser Methoden mit Belegen sind an der bezeich-



neten Stelle der Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 93, S. 76, von mir mitgetheilt worden.

### Chlor und Jod.

Das Jod kann vom Chlor durch Eisenchlorid getrennt und für sich bestimmt werden. Ausserdem ist die indirecte Methode ebenfalls zulässig, und wird in ganz gleicher Art, wie bei Brom und Chlor ausgeführt.

Ich stellte folgende Analyse an: 0,2 Grm. reines trockenes Jodkalium wurde mit chromsaurem Kali versetzt und mit Silberlösung ausfiltrirt. Es wurden 12,2 CC. verbraucht. Diese berechnen sich (nach Nr. 98) auf 0,2025 Grm. Jodkalium. Dann wurden 0,2 Grm. reines Chlorkalium dazu geworfen, und aus derselben Bürette auch dieses ausgemessen. Es wurden im Ganzen 39,15 CC. Silberlösung, als auf das Chlorkalium 26,95 CC. verbraucht. Diese berechnen sich zu 0,20096 Grm. Chlorkalium. Ich habe diese getrennten Fällungen vorgenommen, um schon eine Controle über die richtigen Bestimmungen der Bestandtheile einzeln zu haben. Bei einer wirklichen Analyse, wo die beiden Bestandtheile von vorn herein gemischt waren, würde ich einfach nur die Endzahl 39,15 CC. Silberlösung erhalten haben.

Der getrocknete gemischte Niederschlag wog 0,672 Grm., und 39,15 CC. Silberlösung berechnen sich zu 0,561 Grm. Chlorsilber. Die Differenz beider Zahlen ist 0,111, und diese, mit 1,3878 multiplicirt, geben 0,154 Grm. Jod. Nach der Berechnung ist aber 0,153 Grm. Jod darin enthalten; also eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Der Factor 1,3878 wurde in derselben Art, wie oben beim Brom und Chlor, gefunden. Der Unterschied von 1 At. Jodsilber und 1 At. Chlorsilber, oder, was dasselbe ist, von 1 At. Jod und Chlor ist 126,88 — 35,46 = 91,42. Womit ist die Differenz zu multipliciren, um Jod zu erhalten?

$$91,42 \cdot x = 126,88,$$

$$\text{also } x = \frac{126,88}{91,42} = 1,3878 *).$$

Ebenso wird der Chlorgehalt gefunden, wenn man die Differenz mit  $\frac{35,46}{91,42} = 0,3878$  multiplicirt.

\*) Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass in H. Rose's ausführlichem Handbuche der analytischen Chemie von 1851. Bd. II. S. 611 durch einen Druckfehler die Zahl 1,682 statt obiger Zahl zum gleichen Zwecke aufgenommen ist. Leider war das vortrefliche Werk schon ganz edirt, ehe der Druckfehler bemerkt wurde. Dass es nur ein solcher ist, geht daraus hervor, dass in der vierten Auflage von 1838, Bd. II, S. 577, die richtige Zahl, nach dem damaligen Atomgewichte, steht. Ich glaube meinem verehrten Lehrer gefällig zu sein, wenn ich die Besitzer seines Werkes zur Correctur dieses Druckfehlers auffordere, welcher für Analytiker so überaus unangenehme Folgen haben kann, indem man bei dem richtigsten und genauesten Arbeiten nur vollkommen falsche Zahlen erhalten muss.



Man sieht hier, wie oben, dass der erste Factor gerade um eine Einheit grösser ist als der letzte. Der Grund davon liegt in der Formel, woraus der Factor abgeleitet ist. Für Jod war der Factor  $\frac{J}{J - Cl}$  und für Chlor  $\frac{Cl}{J - Cl}$ . Zieht man den zweiten vom ersten ab, so ist:

$$\frac{J}{J - Cl} - \frac{Cl}{J - Cl} = \frac{J - Cl}{J - Cl} = 1.$$

Die Differenz der beiden Factoren ist also immer 1.

Eine ausführliche Untersuchung über Jodbestimmung, namentlich im Harn, hat Kersting \*) mitgetheilt.

Derselbe suchte zunächst das Jod durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure auszuschcheiden. Ich halte diese Wahl für sehr verfehlt, denn da Schwefelsäure in schweflige Säure übergeht, und diese gleichzeitig mit Jod entweicht, so wird in der Vorlage bereits wieder einer Wechselwirkung zwischen Jod und schweflige Säure statt gefunden haben, und das Jod kann nicht mehr nach dem Princip der Oxydationsanalyse durch Messen bestimmt werden. Es bleibt dann nichts übrig, als das Jod gänzlich mit schwefliger Säure in Jodwasserstoff überzuführen, und durch eine Fällung zu bestimmen. Da aber die Schwefelsäure aus den Chloriden des Harns jedenfalls auch Chlorwasserstoff wird entwickelt haben, so ist dieser davon wieder zu trennen, und eine sehr weitläufige Analyse zu unternehmen. Hat man aber das Jod vollständig als freies Jod durch Eisenchlorid ausgeschieden und übergetrieben, so bedarf es nur einer jodometrischen Bestimmung nach dem Princip der Oxydationsanalyse, um sogleich ein zuverlässiges Resultat zu erhalten.

Kersting hat ferner eine maassanalytische Bestimmung des Jods durch Palladiumchlorür versucht, indem er die Abklärung der durch Fällung von Jodpalladium gebräunten Flüssigkeit abwartet, welche bei höherer Temperatur leichter stattfindet. Er lässt die Operation in der Art ausführen, dass man in ein 200 — 300 CC. Glas 10 CC Palladiumchlorürlösung (von  $\frac{1}{2370}$  Gehalt an Metall) bringt, und nun tropfenweise aus der Bürette die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem Jodmetallgehalt hinzufügt, schüttelt und erwärmt. „Von der bald klar abgestandenen Flüssigkeit giesst man etwas in zwei farblose Reagenzgläser ab, so dass sie beide etwa einen Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun dem einen Glase noch einige Tropfen zusetzt, so kann man durch Vergleichung mit dem anderen gut sehen, ob sie noch Bräunung hervorbringt. Man fügt nach Gutdünken die nöthige (?) Menge Jod (?) hinzu, u. s. w.“

Man ersieht hieraus, dass diese Methode eigentlich keine Ansprüche auf die Qualitäten einer Maassanalyse macht, da auch hier der Verfasser schliesslich einmal filtrirt haben will. Statt alle des Hin- und Her-

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 19.



giessens hätte man einfacher vollständig gefällt und einmal filtrirt. Ein Absetzen des Niederschlages im Urin selbst kann natürlich nicht stattfinden, und es muss deshalb eine Destillation des Jods vorangehen. Bei kleinen Mengen Jod, wo man die Palladiummethode vielleicht anwendet, ist aber eine Destillation eine gar nicht zu empfehlende Arbeit.

Endlich hat Kersting noch eine dritte Methode vorgeschlagen, welche „eben so scharf und zugleich bequemer auszuführen ist, als die vorher beschriebene.“ Sie gründet sich auf die Erscheinung, dass Quecksilberchlorid blaue Jodstärke durch Bildung von Quecksilberjodid und Chlor entfärbt. Das setzt also voraus, dass das Jod bereits im freien Zustande vorhanden sei, oder durch Bromwasser in solchen gesetzt werde. Da jedoch dieser ganze Vorgang durch gleichzeitige Gegenwart von freien Mineralsäuren, Essigsäure und ihre Salze, Chlormetalle und Brommetalle, freie Alkalien, stark oxydirende Säuren, schweflige Säure, organische Stoffe vollkommen gestört und unmöglich gemacht wird, so wollen wir von der Beschreibung der dazu nöthigen Flüssigkeiten und Apparate Abstand nehmen.

## Fünftes Capitel.

## S i l b e r .

Namen	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kochsalzlös. = 1 P. Substanz.	1 CC. Zehntkochsalzlösung ist gleich
Silber	Ag	07,97	1,08 Grm.	0,010797 Gr.

Die Silberbestimmung ist die umgekehrte Operation der Chlorbestimmung. Wenn eine titrirte Kochsalzlösung keine sichtbare Trübung mehr in einer Silberlösung hervorbringt, so ist die Operation beendigt. Hatte man zur Silberlösung vorher chromsaures Kali hinzugefügt, so würde das Verschwinden der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds das Ende der Reaction andeuten. Da die trübe Flüssigkeit, wenn Silber im Ueberschuss ist, sich leichter abklärt, als bei Ueberschuss von Kochsalz, und da das Verschwinden der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds weniger schnell und deutlich ist, als das Eintreten derselben, so bedient man sich besser bei dieser Operation des chromsauren Kalis nicht. In den meisten Fäl-