

Nach unseren Erfahrungen gelingt die Darstellung der halogenfreien Bisulfitlösung am besten, wenn man das Schwefeldioxyd aus einer Stahlflasche entnimmt und langsam in die gekühlte, halogenfreie Sodalösung einleitet (ohne Waschvorrichtung).

Zur Aufbewahrung füllt man Reagensgläser mit der Bisulfitlösung halb voll und zieht sie zu einer Kapillare aus, die nach jeder Entnahme wieder zugeschmolzen wird.

3. Eine 5%ige wäßrige Lösung von Silbernitrat.

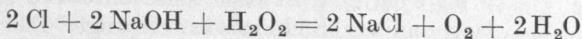
4. Reines Perhydrol.

5. Zwei Spritzflaschen, wovon eine mit 96%igem Alkohol, die zweite mit destilliertem Wasser, dem ein wenig Salpetersäure zugefügt wird, gefüllt ist (Salpetersäure : Wasser = 1 : 200).

## Maßanalytische Bestimmung von Chlor und Brom nach M. K. Zacherl und H. G. Krainick.<sup>1)</sup>

Diese maßanalytische Methode wurde nach dem Vorbild der Methode von E. Rupp, Wegner und Maiß<sup>2)</sup> geschaffen und beruht auf folgendem Prinzip: Die organische Substanz wird in ein Kölbchen eingewogen und mit konzentrierter Schwefelsäure, der ein Gemisch von Kaliumbichromat und Silberbichromat zugefügt ist, unter Durchleiten eines Sauerstoffstromes auf 115 bis 125 Grad erhitzt. Dabei wird die organische Substanz rasch zerstört, Chlor und Brom entweichen elementar. Mit den Halogenen wird nur Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, event. Ozon vom Sauerstoffstrom fortgespült. Salpetersäure (durch Oxydation von Nitrogruppen) wurde nie beobachtet, desgleichen keine Essigsäure.

Das übergehende Halogen wird in vorgelegter n/100 Natronlauge, der etwas Wasserstoffsperoxyd beigemischt ist, aufgefangen und nach der Gleichung



umgesetzt. Die vorgelegte Lauge wird nach der Bestimmung angesäuert, zum Vertreiben der Kohlensäure aufgeköcht, dann mit Methylrot als Indikator titriert. Die Azidität des zugefügten Perhydrols wird getrennt ermittelt und von dem Titrationsergebnis in Abzug gebracht.

<sup>1)</sup> Mikrochemie XI, 61 (1932).

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. Pharmaz.-Ges. 262, 3 (1924).

## Die Apparatur.

Die Apparatur, welche in Abb. 26 wiedergegeben ist, besteht aus drei Teilen: Das Reaktionskölbchen, der Schliffaufsatz und die Absorptionsvorrichtung.

Das Reaktionskölbchen hat eine Gesamtlänge von 10 cm, der Hals ein Lumen von 10 mm; die herzförmige Erweiterung des Kölbchens ist 2 bis 2,5 cm lang und hat an der weitesten Stelle einen Durchmesser von 18 bis 20 mm. Der obere Teil des Halses bildet einen 2 cm langen Schliff, an dessen Außenseite sich zwei Glashaken zum Einhängen von Spiralfedern befinden.

Der Schliffaufsatz besteht aus dem 2 cm langen stopfenartigen Schliffstück, durch welches das Einleitungsrohr geht; dieses endet 4 mm über den Boden des Reaktionskölbchens. Das Einleitungsrohr hat ein Lumen von 2 bis 3 mm. Oberhalb des Schliffstückes setzt unmittelbar (nur 5 bis 7 mm Abstand) ein Tropftrichter an, dessen Birne 20 bis 25 mm lang und an der weitesten Stelle 20 mm breit ist. Der Tropftrichter trägt oben ein Schliffstück (8 mm Lumen), in welches ein rechtwinkelig gebogenes Rohr eingesetzt ist. Die Bohrung des Glashahnes unter der Birne hat ein Lumen von 2 mm. Über dem Schliffstück setzt seitlich die Ableitungsröhre an, welche bis zur Biegung 5 bis 6 cm lang ist; der senkrechte Teil ist 27 cm lang und am Ende etwas verjüngt. Das Lumen der Röhre ist 2 mm.



Abb. 26.

Die Absorptionsvorrichtung hat die Form einer Bürette, welche oben trichterförmig erweitert ist. Die Röhre hat einen Innendurchmesser von 12 mm, die Erweiterung von 24 mm. Vom Hahn bis zur Erweiterung beträgt der Abstand 18 cm. In die Röhre ist eine Spirale aus massivem Jenaer Geräteglass eingesetzt, welche bis gegen die trichterartige Erweiterung reicht.

Die Spirale liegt an der Wand der Bürette an und umschließt gleichzeitig das Einleitungsrohr, so daß die aufsteigenden Gasblasen gezwungen sind, die Windungen der Spirale zu durchlaufen.

Es empfiehlt sich, die Absorptionsvorrichtung gelegentlich mit heißer Schwefelchromsäure auszuspülen, damit an Spirale und Wandung die Waschwässer gut abfließen. Nach einer solchen Reinigung muß der Apparat gründlichst mit Wasser nachgewaschen, *die Hahnspindel herausgenommen*, gewaschen, getrocknet und mit wenig Vaseline gefettet wieder eingesetzt werden.

Die ganze Apparatur ist aus Jenaer Geräteglas hergestellt. Zur Erhitzung des Kölbchens dient ein Heizbad mit Paraffinum liquidum. Die Firma Paul Haack in Wien liefert zur Apparatur ein Heizbad mit regulierbarem Mikrobrenner. Diese Einrichtung ist sehr bequem, verteuert jedoch weiters die etwas kostspielige Apparatur. Das Heizbad kann selbstverständlich durch ein kleines Becherglas mit Paraffinum liquidum ersetzt werden.

Zwischen Sauerstoffgasometer und dem Apparat wird eine kleine, mit einer Bicarbonataufschwemmung beschickte Waschflasche geschaltet. Der Verbindungsschlauch trägt einen Quetschhahn zur Regulierung der Gasgeschwindigkeit. Die vorgeschriebene Gasgeschwindigkeit von 8 ccm pro Minute wird durch Ermittlung der Blasenanzahl in der Waschflasche innerhalb 30 Sekunden mit Hilfe der Mariotteschen Flasche erprobt.

### Erforderliche Reagentien.

1. Reinste konzentrierte Schwefelsäure,  $d = 1,84$ .

2. Ein Gemisch gleicher Teile reinsten Kaliumbichromates und Silberbichromates. Silberbichromat wird nach der Vorschrift von W. Autenrieth (B. 35, 2057, 1902) dargestellt durch Fällung eines zum Sieden erhitzten Gemisches von 100 ccm einer 5%igen Silbernitratlösung und 50 ccm einer 10%igen Salpetersäure mit einer Kaliumbichromatlösung. Nach vollständigem Erkalten werden die Kristalle abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

3. Reinstes Perhydrol (Merck, garantiert säurefrei). Die Azidität des Perhydroles muß ermittelt und vom Laugenverbrauch bei der Berechnung der Analyse in Abzug gebracht werden. Man nimmt 1 ccm Perhydrol, versetzt mit 2 ccm  $n/100$  Säure, kocht auf, fügt dann etwas Methylrot zu und titriert auf kanariengelbe Farbe.

4. Genau eingestellte Lösungen von  $n/100$  Säure und  $n/100$  Lauge (s. S. 175).

5. Methylrot als Indikator.

### Die Ausführung der Bestimmung.

Die Einwaage der Substanz erfolgt mit Hilfe des von H. Lieb und H. Krainick angegebenen Wägeröhrchens (s. S. 77). Das mit Substanz gewogene Röhrchen wird in den Hals *des vollkommen getrockneten Reaktionskölbchens* eingeführt und nach Entleerung der Substanz wieder zurückgewogen.

Substanzeinwaage: bei Chlorbestimmungen 4 bis 5 mg, bei Brombestimmungen 5 bis 6 mg.

Zur eingewogenen Substanz fügt man eine Messerspitze des Kaliumbichromat-Silberbichromatgemisches und schließt das Kölbchen an das Schliffstück. Den Stopfen dichtet man mit etwas konzentrierter Schwefelsäure.

Während der folgenden Vorbereitungen heizt man das Ölbad auf 120 Grad. Das Reaktionskölbchen wird erst später, unmittelbar vor der Bestimmung in das Bad getaucht.

In den Tropftrichter gibt man, *bei geschlossenem Hahn*, 2 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) und setzt dann das Winkelstück auf. Anschließend verbindet man mit dem Sauerstoffgasometer bzw. der Waschflasche.

In die mit der Spirale versehene Absorptionsvorrichtung füllt man 1 ccm Perhydrol, 7,5 ccm  $n/100$  Lauge und schaltet sie an die Apparatur so an, daß das Einleitungsrohr fast bis zum Hahn reicht.

Nun *öffnet man zuerst den Hahn des Gasometers, dann den Hahn unter dem Tropftrichter* und drückt die Schwefelsäure durch den Sauerstoffstrom in das Reaktionskölbchen. Dieser Vorgang schützt vor dem Zurücksteigen der Lauge in das Einleitungsrohr und verhindert Halogenverluste bei Substanzen, welche sich unmittelbar nach Berührung mit der konzentrierten Schwefelsäure zersetzen.

Man reguliert den Sauerstoffstrom ein (annähernd 8 ccm pro Minute) und stellt das vorbereitete Heizbad unter das Kölbchen, so daß dieses 1 bis 2 cm über der Kugel in der heißen Flüssigkeit steht. Das Heizbad soll während der Bestimmung zwischen 115 und 125 Grad gehalten werden.

Das Kölbchen wird eine halbe Stunde erhitzt; man kontrolliert gelegentlich die Temperatur und die Gasgeschwindigkeit.

### Abschluß der Bestimmung.

Zum Abschluß der Bestimmung schließt man zuerst den Hahn unter dem Tropftrichter. Dann öffnet man den Hahn bei der Absorptionsvorrichtung und läßt die vorgelegte Lauge in ein gut

ausgedämpftes Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Fassungsvermögen (Jenaer Glas) oder besser in einem Quarzkolben abfließen. Die Vorlage wird anschließend dreimal mit je 4 ccm Wasser nachgespült. Zum Kolbeninhalt gibt man ein kleines Tröpfchen Methylrot (mit Kapillare zufügen), läßt bis zur deutlich sauren Reaktion n/100 Säure zufließen, kocht auf und titriert dann mit n/100 Lauge auf den kanariengelben Farbton. Vor der Endtitration muß man wieder etwas Methylrot zusetzen.

Zur Berechnung der Analyse subtrahiert man vom Gesamtvolumen an Alkali den Verbrauch an n/100 Säure und den für die Azidität von 1 ccm Perhydrol ermittelten Wert.

$\log \% \text{ Halogen} = \log. (\text{Atomgewicht des Halogens}) + \log. (\text{ccm n/100 Lauge}) + (1 - \log. \text{Einwaage}).$

Die Methode ist für leichtflüchtige Substanzen nicht anwendbar, da sich diese der vollkommenen Zersetzung entziehen. Für Analysen von Flüssigkeiten ist die Methode noch nicht ausgearbeitet.

### Erfahrungen aus der Praxis.

Bei der Überprüfung der vorangehend beschriebenen Methode erhielten wir anfangs ständig zu niedere Halogenwerte, obwohl die Vorschriften genauestens eingehalten wurden. Später stellte sich heraus, daß die zur Verwendung gelangte reinste konzentrierte Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) den Anforderungen nicht entsprach. Die Säure dürfte im Laufe des Gebrauches etwas Wasser angezogen haben. Nach Verwendung konzentrierter Schwefelsäure (Kahlbaum) aus frisch geöffneter Flasche erhielten wir sogleich richtige Analysenresultate. Die richtige Konzentration der Säure ist zweifellos ein wesentlicher Punkt für den quantitativen Verlauf der Bestimmung. Im Zusammenhang damit ergibt sich von selbst, daß das Reaktionskölbchen, der Schliffaufsatz mit dem Einleitungsrohr und das zugefügte Bichromat vollkommen trocken sein müssen.

Die Autoren führten die Bestimmung mit n/100 Lösungen aus und verwendeten Büretten, welche in 0,02 ccm geteilt waren. Wir verwendeten bei der Überprüfung n/50 Lösungen und titrierten mit gewöhnlichen Mikrobüretten, welche in 0,05 ccm geteilt sind. Die Analysen stimmten innerhalb 0,2%.