

Eine einfache mikroanalytische Trennung von Chlor und Brom.

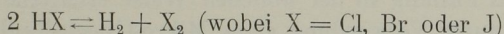
Von Ludwig Moser.

(Nach Versuchen von RUDOLF MIKSCHE.)

(Mitteilung aus dem Inst. f. analyt. Chemie d. Technischen Hochschule in Wien.)

(Eingelangt am 8. März 1929.)

Es wurde bereits vor einiger Zeit dargetan, daß man die thermische Dissoziation der Ammoniumhalogenide in der quantitativen Analyse vielfach mit gutem Erfolge anwenden könne¹⁾. Während man früher nur die Einwirkung von Salmiakdampf in einigen wenigen Fällen nutzbar gemacht hatte, wobei der dabei entstehende Chlorwasserstoff in Reaktion trat, wurde gezeigt, daß der aus NH_4Br oder NH_4J gebildete trockene HBr oder HJ von viel größerer Wirkung ist als der unter ähnlichen Bedingungen entstandene HCl . Wenn wir das thermische Gleichgewicht



betrachten, so wissen wir aus den Untersuchungen von BODENSTEIN und GEIGER²⁾, daß HCl bei 327° so gut wie nicht dissoziiert ist, während das Gleichgewicht bei HBr schon etwas rechts, mehr aber noch bei HJ auf der rechten Seite der Gleichung liegt. Genau läßt sich dieser Unterschied durch Betrachtung der thermischen Dissoziationskonstanten der Abgase für diese Temperatur erkennen, die von den beiden Verfassern experimentell bestimmt worden sind, und zwar ist

$$K_{\text{HCl}} = 55 \cdot 10^{-18}, \quad K_{\text{HBr}} = 3,2 \cdot 10^{-10} \quad \text{und} \quad K_{\text{HJ}} = 1,36 \cdot 10^{-2}.$$

Die daraus errechneten Dissoziationsgrade ergeben in Prozenten:

$$1,5 \cdot 10^{-6}, \quad 3,5 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad 18,9.$$

Man erkennt also, daß HCl bei der Versuchstemperatur, denn diese beträgt ungefähr 300° , praktisch fast nicht dissoziiert ist, dagegen ist HBr etwa 2000mal und HJ rund 12millionenmal mehr zerfallen. Dadurch ist aber die eigenartige Wirkung der beiden

¹⁾ L. MOSER und S. MARIAN, Ber. 59 (1926) 1335.

²⁾ BODENSTEIN und GEIGER, Z. f. Phys. Ch. 49 (1904) 80.

letzteren Halogenwasserstoffe aufgezeigt und ihre thermische Überlegenheit gegenüber dem HCl verständlich, denn es ist klar, daß der durch die Spaltung entstehende Wasserstoff, dessen Entwicklung solange erfolgt, als unzersetztes NH_4Br oder NH_4J vorhanden sind, in größter Menge zur Verfügung steht. Eben dadurch kommt die ausgezeichnete Reduktionswirkung dieser beiden Verbindungen zustande, so daß, wie seinerzeit gezeigt wurde, KClO_4 oder Alkalisulfat schon durch zweimaliges Abrauchen mit ganz wenig Ammoniumbromid oder, noch besser, mit Ammoniumjodid reduziert werden können.

Nach ähnlichen Grundsätzen ist es möglich, AgCl oder AgBr in AgJ überzuführen, so daß man dadurch sowohl die Möglichkeit einer Überprüfung der Reinheit dieser Verbindungen wie auch die einer Trennung von Chlor und Brom besitzt.

Arbeitsvorschrift.

Das durch Fällung in der üblichen Weise erhaltene AgCl oder AgBr wird unter Verwendung eines Mikro-Gooch-Neubauertiegels filtriert, kalt gewaschen und der Niederschlag bei etwa 150° getrocknet. Nun erfolgt das Zumischen der ungefähr sechsfachen Gewichtsmenge von trockenem, rückstandsfreiem NH_4Br oder NH_4J . Der zuerst bedeckte und später offene Tiegel wird im Muffelofen auf 250 bis 300° solange erhitzt, bis alles Ammoniumsalz verflüchtigt ist. Dieser Vorgang wird meist einmal (Gewichtskonstanz), selten zweimal wiederholt, um alles AgCl in AgBr oder AgJ , oder AgBr in AgJ überzuführen.

Angew.		Berechnet		Gefunden	
AgCl	3,700 mg	AgBr	4,848 mg	AgBr	4,860 mg
„	3,700 „	„	4,848 „	„	4,855 „
„	3,700 „	AgJ	6,061 „	AgJ	6,049 „
„	3,700 „	„	6,061 „	„	6,060 „

Angew.		Berechnet		Gefunden	
AgCl	2,220 mg	AgBr	2,442 mg	AgBr	5,351 mg
„	1,480 „	„	3,256 „	„	5,195 „
„	2,960 „	„	3,256 „	AgJ	8,920 „
„	1,480 „	„	2,442 „	„	5,477 „
„	2,960 „	„	1,628 „	„	6,884 „

Wie aus den Analysenwerten hervorgeht, eignet sich die oben beschriebene einfache Methode zu einer mikroanalytischen indirekten Trennung von Chlor- und Bromion.

In weiterer Folge wurden Versuche gemacht, den Platin-Gooch-Neubauertiegel durch einen Porzellansintertiegel zu ersetzen. Hierbei konnte man aber feststellen, daß ein solcher Tiegel keine Anwendung finden könne, da es selbst unter strengster Beobachtung verschiedener Vorsichtsmaßregeln (wie Einhaltung derselben Trockenzeiten, Abkühlungszeiten, Wägung im verschlossenen Wägegläschen) nicht gelang, Gewichtskonstanz zu erzielen. Nach diesen Erfahrungen scheint die Verwendung des in der Makroanalyse bewährten Porzellansintertiegels in der Mikroanalyse überhaupt nicht angängig.
