

Die Reagenzien.

Es ist selbstverständlich, daß die zur Ausführung der Halogenbestimmung erforderlichen Reagenzien absolut frei von Halogenen sein müssen. Außerdem müssen die verwendeten Lösungen vollkommen klar und frei von suspendierten Teilchen sein. Daher empfiehlt es sich, die erforderlichen Lösungen nicht unmittelbar aus den Vorratsflaschen zuzusetzen, sondern erst in Reagenzgläser abzufüllen und wenn sie dort einwandfrei befunden worden sind, zu verwenden. Sogar das

destillierte Wasser

erfordert einige Sorgfalt bei der Herstellung und darf in einer Menge von 10 ccm, mit fünf Tropfen Salpetersäure und ebensoviel Silbernitrat versetzt, nach zehn Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbade keine Spur einer Opaleszenz zeigen. Man verschließt die Mündung der Vorratsflasche zweckmäßigerweise mit einem Natronkalkrohr, um die Laboratoriumsluft abzuhalten.

Die konzentrierte Salpetersäure

wird öfters chlorhaltig angetroffen. Daher ist es am besten, sich eine sicher chlorfreie Säure für diese Zwecke durch Destillation über Silbernitrat zu bereiten. Dies erfolgt am besten aus einer tubulierten Retorte, durch deren Tubulus ein kapillarverjüngtes Glasrohr bis auf den Boden der Retorte reicht, um einen durch Sodalösung gewaschenen Kohlendioxydstrom aus einem Kippischen Apparate durchzuleiten. Die so erhaltene chlorfreie Salpetersäure verwahre man am besten in einer braunen Flasche mit Glasstöpsel und Glaskappe, um ein Verderben durch die Laboratoriumsluft zu vermeiden.

Die halogenfreie Sodalösung

bereite man sich aus der besten Handelsware von sekundärem Natriumkarbonat. Dieses erweist sich bei strenger Prüfung immer als halogenhaltig und muß daher wiederholt, meistens dreimal, umkristallisiert werden, bis man zu einem Präparat gelangt, dessen konzentrierte Lösung in der Menge von 5 ccm mit halogenfreier Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, nach zehn Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbad auch nicht die Spur einer Trübung aufweist. Für den Gebrauch

bereite man sich eine konzentrierte Lösung und verwahre sie über einer großen Menge Bodenkörper in Flaschen auf, deren Glasstöpsel durch Überstreichen mit einer Lösung von Paraffin in Benzol vor dem „Einwachsen“ geschützt werden, und stülpe zum Schutze gegen Verunreinigungen ein Becherglas darüber.

Die halogenfreie Bisulfitlösung

bereitet man sich aus der konzentrierten halogenfreien Sodalösung durch sehr langsames Einleiten von halogenfreiem Schwefeldioxyd unter Vermeidung jeder Erwärmung, am besten unter Kühlung. Steigt hingegen die Temperatur während des Einleitens des Schwefeldioxyds, so kommt es zur Bildung oft nicht unbeträchtlicher Mengen von Thiosulfat, das beim Ansäuern zur Schwefelabscheidung führt. Das Schwefeldioxyd bereite man sich in einem kleinen Gasentwicklungsapparat aus käuflichem Bisulfit durch langsames Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure und leite das entbundene Schwefeldioxyd, bevor es durch das Einleitungsrohr in die vorgelegte halogenfreie und gekühlte Sodalösung eintritt, durch eine Röhre, die mit konzentrierter halogenfreier Sodalösung befeuchtete Glaswolle enthält.

Mit der so erhaltenen Sulfitlösung fülle man sich Reagenzgläser halb voll und schmelze sie hierauf unter Bildung einer langen Kapillare zu. Auf diese Weise kann man sich einen größeren Vorrat an reiner Sulfitlösung bereithalten. So wäre es auch einer unserer großen chemischen Firmen möglich, dieses Präparat in Handel zu bringen. Vor Gebrauch schneidet man die ausgezogene Spitze der Kapillare ab und entnimmt daraus durch Anwärmen mit der Hand tropfenweise die Lösung, hierauf kann die gut abgewischte Spitze mit einem Tropfen Paraffin oder durch Zuschmelzen wieder verschlossen werden.

Die so hergestellte Sulfitlösung darf, um den Anforderungen für die Halogenbestimmung zu entsprechen, in der Menge von 20—40 Tropfen mit halogenfreier Sodalösung alkalisch gemacht und mit 3—5 Tropfen Perhydrol durch fünf Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen mit einer Mischung von 1—2 ccm halogenfreier Salpetersäure und $\frac{1}{2}$ ccm Silbernitratlösung versetzt, auch nach zehn Minuten langem Erhitzen im siedenden Wasserbad nicht die Spur einer Trübung zeigen.

Es wäre wünschenswert, daß eine unserer großen Firmen für

chemische Bedarfsartikel in geschmolzenen Glasröhrchen etwa in Packungen zu 20 ccm einwandfreie Lösungen von halogenfreiem Natriumkarbonat und halogenfreiem Bisulfit in den Handel brächte, weil die Herstellung dieser Präparate manchem zu zeitraubend vorkommen dürfte.

Die Silbernitratlösung

wird aus käuflichem, kristallisiertem Silbernitrat in der Stärke einer 5 proz. Lösung hergestellt. Etwa vorhandene Trübungen derselben setzen sich über Nacht zu Boden und beeinträchtigen ihre Verwendbarkeit weiter nicht.

Die Ausführung der Halogenbestimmung.

In einem weiten Reagenzglas (Fig. 24R.) von etwa 25 mm Durchmesser, das zuvor mit Schwefelchromsäure und Wasser vollkommen gereinigt worden ist, bereitet man sich eine Mischung von etwa 2 ccm konzentrierter halogenfreier Sodalösung und drei Tropfen der reinen Bisulfitlösung. Diese Lösung saugt man in das Perlenrohr auf, um damit die Perlen zu benetzen, wobei man durch entsprechendes Neigen des Rohres die Flüssigkeit auf sämtliche Perlen verteilt. Den Überschuß bläst man dann aus und beläßt zum Schutze vor Verunreinigungen das weite Reagenzglas über dem mit Perlen erfüllten Anteile des Rohres, indem man dieses und das Reagenzglas mit der rechten Hand festhält. Mit der Linken schiebt man bei annähernd horizontaler Lage des Ganzen und nachdem man die weite Mündung des Rohres zum Schutze gegen hineinfallende Eisenteilchen mit einem Wattedropfen verschlossen hat, eine 150 mm lange und darauf eine 35 mm lange, nicht zu eng anschließende Eisendrahtnetzrolle über den Teil desselben, der in der Ausdehnung von 14 cm durch den Langbrenner später erhitzt werden soll. Nun legt man das Perlenrohr auf das Verbrennungsgestell und klemmt zweckmäßigerweise das darüber hinausragende Ende mit der weiten Mündung in einer gewöhnlichen Stativklammer fest. Über das Verbrennungsgestell sollen auf der anderen Seite außer dem mit Perlen gefüllten Teil noch etwa 5 cm des leeren Teiles hinter der Querschnittverjüngung vorragen. Dieser vorragende Teil, der überdies in seiner größeren Ausdehnung in dem schützenden Reagenzglas steckt, wird durch entsprechende Stativgabeln gestützt, was sehr notwendig ist, um