

En ny Methode til Bestemmelsen af Chlor-, Brom- og Jodbrinte i Opløsninger, der indeholde Svovlbrinte.

Af

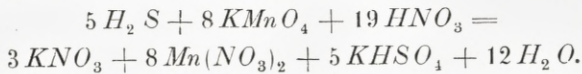
Haldor Topsøe.

(Meddelt i Mødet d. 11. Februar 1881.)

Sættes lidt efter lidt ved almindelig Temperatur en nogenlunde stærk Opløsning af Kaliumpermanganat indeholdende en passende Mængde fri Salpetersyre til en Opløsning af Svovlbrinte, holder Vædsken sig i Begyndelsen fuldstændig klar, senere udskilles en forholdsvis ringe Mængde Svovl i fri Tilstand, og først naar al Svovlbrinten fuldstændig er forsvunden, antager Vædsken, i hvilken indtil da det tilsatte Permanganat er omdannet til næsten farveløst Manganosalt, en karmoisinrød Farve, som imidlertid næsten øjeblikkelig efter forsvinder under samtidig Udskilning af brunt Manganoverilte frembragt ved Indvirkning af Kaliumpermanganatet paa det alt dannede Manganosalt. Ved denne successive Tilsætning af Iltningmidlet er Svovlbrinten bleven iltet til Svovlsyre, en forholdsvis ringe Mængde Svovl — mulig dannet ved en Sidevirkning — samt tillige Spor af en af Svovlets lavere Iltforbindelser, at dømme efter Vædskens Forhold til en Opløsning af Sølvnitrat: Svovlundersyring.

Tilsættes derimod Kaliumpermanganat-Opløsningen under Omrøring hurtigt og i saa stort et Overskud, at Vædsken bliver intensiv carmoisinrød, og selv efter et Par Minutters Henstand, til Trods for Dannelsen af brunt Manganoveriltehydrat, beholder

en kjendelig rød Farve, iltes Svovlbrinten fuldstændig til Svovlsyre, som det kan antages, efter Formlen:



Forholdet forandres ikke ved Tilstedeværelsen af Saltsyre eller et Chlormetal i den svovlbrinteholdige Vædske, og hvad der ovenfor er sagt, gjælder altsaa fuldstændig for dette Tilfælde. Findes derimod Brombrinte eller et Brommetal i Opløsningen, vil der, naar man vedblivende tilsætter Kaliumpermanganat-Opløsningen, efter at Svovlbrinten er fuldstændig bortskaffet, frigjøres Brom, som fuldstændiggjør Iltningen til Svovlsyre, selv om der ikke tilsættes saa stort et Overskud $KMnO_4$, som udkræves, naar Vædsken indeholder Svovlbrinte med eller uden Chlorbrinte. Indeholder Opløsningen endelig Jodbrinte eller et Jodmetal, sønderdeles Svovlbrinten fra Begyndelsen af ved Tilsætningen af Kaliumpermanganat-Opløsningen, (som i dette Tilfælde bør anvendes i fortyndet Tilstand) til frit Svovl, og Sønderdelingen er fuldstændig, naar Vædsken har antaget en svag brungul Farve hidrørende fra frigjort Jod.

Efter at Svovlbrinten ved Iltningsprocessen er omdannet eller sønderdelt, lader ved Svovlsyringvand det frigjorte Brom eller Jod sig omdanne til Brintforbindelserne ligesom det under Processen udskilte Manganoveriltehydrat paa samme Maade eller ved Hjælp af Oxalsyre reduceres til Manganoforbindelser; et muligt tilsat Overskud af Svovlsyring eller Oxalsyre fjernes endelig ved forsigtig Tilsætning af en fortyndet Opløsning af Kaliumpermanganat, og Vædsken indeholder derefter intet, som lægger Hindring i Vejen for Fældning med Sølvnitrat.

Den ovenfor antydede Methode anvendes i de enkelte Tilfælde paa følgende Maade:

Chlorbestemmelsen foretages, som alt antydet, i en Vædske, i hvilken man ved et paa en Gang tilsat rigeligt Overskud af Kaliumpermanganat har iltet den tilstedeværende Svovlbrinte saa vidt muligt fuldstændigt til Svovlsyre. Efter den ovenfor an-

givne Reaktionsformel skulde der hertil for hvert 100^{Cbcm} ved alm. Temp. mættet Svovlbrintevand (indeholdende c. $300^{\text{Cbcm}} H_2 S$) mindst anvendes $3.25^{\text{Gr}} KMnO_4$ opløste i Vand med Tilsætning af mindst 4^{Gr} Salpetersyre. Da man imidlertid i Reglen vil have at gjøre med en Vædske, i hvilken der ved Svovlbrinte er bleven udfældet et Svovlmetal (f. Ex. $Hg S$), som er blevet frafiltreret og udvasket med Vand, altsaa en Vædske, som alt har mistet en stor Mængde af den Svovlbrinteluft, hvormed den fra først af var mættet, vil Forbruget af Kaliumpermanganat i Virkeligheden være langt mindre. Ved en Del forskjellige Forsøg har jeg fundet, at man, forsaavidt der til Udvaskningen af Svovlbrintebundfaldet ikke er bleven anvendt Svovlbrinte-Vand, kan gjøre Regning paa, at Iltningen bliver fuldstændig ved Anvendelse af $1.2^{\text{Gr}} KMnO_4$ for hver 100^{Cbcm} af den oprindeligt med Svovlbrinte mættede Vædske. Forsaavidt man derimod har foretaget Udvaskningen med svovlbrinteholdigt Vand, eller har en Vædske, om hvis Svovlbrinte-Indhold man intet véd, tilsættes Kaliumpermanganat-Opløsningen hurtigt under Omrøring, saalænge indtil hele Vædsken er bleven saa stærkt carmoisinrød, at den er uigjennemsigtig.

Efter at den passende Mængde Kaliumpermanganat (hensigtsmæssigt i Opløsning efter Forholdet 1 Vægtdeel af Saltet til 20 à 25 Vægtdele Vand med Tilsætning af 3 à 4 Vægtdele stærk Salpetersyre) saaledes er bleven tilsat, lader man Vædsken henstaa nogle Minutter og tilsætter dernæst lidt efter lidt under stadig Omrøring en Opløsning af Oxalsyre, som tilsidst, naar største Delen af Bundfaldet har opløst sig, tilsættes draabevis med passende Mellemrum, indtil Vædsken er bleven fuldstændig klar. For at bortskaffe det Overskud af Oxalsyre, som vanskeligt kan undgaas paa Grund af den Langsomhed, med hvilken Syren ved alm. Temp. paavirker Manganoveriltet, opvarmer man endelig den klare (og farveløse) Vædske til c. 35° , og tilsætter derefter forsigtigt en fortyndet Opløsning af Kaliumpermanganat, indtil Vædsken har faaet en svag rødlig Farve,

som bringes til at forsvinde ved en enkelt Draabe Oxalsyre-Opløsning. Vædsken indeholder nu — af de tilsatte Stoffer — kun Manganosalt, Salpetersyre samt et Spor af Oxalsyre, som ikke lægger Hindringer i Vejen for Fældningen med Sølvnitrat. I Stedet for paa den angivne Maade at bortskaffe Manganoveriltet ved Hjælp af Oxalsyre, kan man anvende Svovlsyrlingvand, der tilsættes ved alm. Temp. og draabevis, saa at et Overskud, som dog om fornødent kan fjernes paa samme Maade som Oxalsyre-Overskudet, saavidt muligt undgaas.

Forsaauidt man ved Iltningsprocessen har anvendt et passende stort Overskud af Kaliumpermanganat, hvad der vil have vist sig derved, at Vædsken efter et Par Minutters Henstand endnu er tydelig rød, vil Svovlbrinten være iltet til Svovlsyre, og Fældningen med Sølvnitrat kan derfor foretages umiddelbart efter Behandlingen med Oxalsyre eller Svovlsyrling. Skulde der imidlertid ved en ufuldstændig Iltning have udskilt sig en ringe Mængde Svovl, da frafiltreres dette før Fældningen, og Bestemmelsen vil derved ikke tabe i Nøjagtighed, med mindre Kaliumpermanganat-Opløsningen har været tilsat i saa ringe Overskud, at der har kunnet danne sig et Spor af en af Svovlets laveste Iltforbindelser (Svovlundersyrling), i hvilket Tilfælde Chlorsølv, navnlig saafremt det udvaskes med kogende Vand, vil faa en mørk Farve, hidrørende fra et Spor af Svovlsølv, dannet ved det paagjældende Sølvsalts Sønderdeling. Denne Udskilning af en fremmed Sølvforbindelse — som iøvrigt kun vil kunne have kjendelig Indflydelse paa Resultatet, naar Chlormængden er forholdsvis ringe — undgaas imidlertid fuldstændigt, naar Kaliumpermanganat-Opløsningen, som ovenfor angivet, tilsættes i stort Overskud.

Til nedenstaaende Forsøg, der godtgjøre Methodens Brugbarhed, er anvendt en Saltsyreopløsning indeholdende 8.915 % Chlor, af hvilken en afvejet Mængde blev sat til 100^{cbcm} Svovlbrintevand; Chlorsølv blev udvasket (let og hurtigt) med koldt Vand; først til sidst anvendtes et Par Udvaskninger med kogende Vand for at bringe Chlorsølv til at samle sig i Spidsen af Filtret.

I. Den Salpetersyre-holdige Kaliumpermanganat-Opløsning tilsat i lille Overskud saaledes, at der kun blev udskilt et rigeligt Bundfald af Manganoverilte, uden at Vædsken selv holdt sig rødfarvet. Manganoveriltet opløstes ved Behandling a) med Oxalsyre, b) med Svovlsyring. Det i ringe Mængde udskilte Svovl blev frafiltreret; i et Par af Forsøgene — betegnede ved *) — blev Chlorsølvet under Udvaskningen gulligt og var efter Smeltningen mørkfarvet.

a)	3.203 ^{Gr}	Saltsyre	gav	1.1515 ^{Gr}	AgCl	svarende	til	8.895	%	Chlor	*)
	5.510	-	-	1.9845	-	-	-	8.91	-		
	6.747	-	-	2.4295	-	-	-	8.94	-		*)
b)	2.621	-	-	0.944	-	-	-	8.91	-		
	3.239	-	-	1.1685	-	-	-	8.92	-		*)
	3.6865	-	-	1.327	-	-	-	8.905	-		
	5.7005	-	-	2.053	-	-	-	8.91	-		

II. Kaliumpermanganat-Opløsningen tilsat i stort Overskud, saaledes at Vædsken efter kort Tids Henstand holdt sig rødfarvet. Efter Behandling med a) Oxalsyre eller b) Svovlsyring var Vædsken fuldstændig klar, saaledes at Fældningen med Sølvnitrat kunde foretages uden forudgaaet Filtrering. Chlorsølvet holdt sig ved alle Forsøgene fuldstændig hvidt, var let at udvaske og var efter Smeltningen lysegult, gjennemsigtigt.

a)	3.960 ^{Gr}	Saltsyre	gav	1.428 ^{Gr}	Chlorsølv	svarende	til	8.92	%	Chlor
	5.275	-	-	1.8995	-	-	-	8.91	-	
	7.169	-	-	2.583	-	-	-	8.91	-	
b)	4.0175	-	-	1.4435	-	-	-	8.89	-	
	4.775	-	-	1.722	-	-	-	8.92	-	

Som det vil ses, stemme alle Forsøgene særdeles godt med det virkelige Chlorindhold 8.915 %.

Til **Brombestemmelsen** sættes til den svovlbrinteholdige Vædske en stærk Opløsning af Kaliumpermanganat (1 Vægtdel af Saltet, 20—25 Vægtdele Vand og 3 à 4^{Gr} stærk Salpetersyre) saalænge under stadig Omrøring, indtil der i Vædsken har dannet sig et rigeligt brunt Bundfald af Manganoverilte, eller, hvad der er

at foretrække: Kaliumpermanganat-Opløsningen tilsættes hurtigt under stadig Omrøring, saalænge indtil Vædsken lugter tydeligt af Brom; i dette Tilfælde er Iltningen nemlig fuldstændig, og Vædsken kan, efter at være behandlet med Svovlsyring, strax fældes med Sølnitrat; i modsat Tilfælde udskilles lidt Svovl, som maa frafiltreres. Umiddelbart efter Iltningen med Kaliumpermanganat tilsættes forsigtigt Svovlsyringvand til alt udskilt Manganoverilte er opløst, idet et Overskud af Svovlsyring atter fjernes, som omtalt ved Chlorbestemmelsen. At man her, efter ved et Par Draaber Svovlsyringvand at have omdannet det frigjorte Brom til Brombrinte, kunde opløse det udskilte Manganoverilte i Oxalsyre er indlysende.

Til nedenstaaende Forsøg blev benyttet en vandig Brombrinte-Opløsning indeholdende 45.91 % Brom, af hvilken en afvejet Mængde blev sat til 100^{Cbcm} Svovlbrintevand. I Forsøgene I blev Kaliumpermanganat-Opløsningen tilsat lidt efter lidt til tydelig Udskilning af Manganoverilte, i Forsøg II derimod hurtigt og til Vædsken lugtede tydeligt af Brom; i sidste Tilfælde var Iltningen fuldstændig, og Vædsken blev uden Filtrering, umiddelbart efter Behandlingen med Svovlsyring, fældet med Sølnitrat. I begge Tilfælde blev Bromsølvet udvasket med koldt Vand, og først efter fuldstændig Udvasning, som tilendebagtes temmelig hurtigt, et Par Gange overhældt paa Filtret med kogende Vand. Bromsølvet holdt sig uden Forandring under Udvasningen og var efter Smeltningen gjennemskinnende lysegult.

I.	1.5165 ^{Gr}	Brombrinte	gav	1.635 ^{Gr}	Bromsølv sv. til	45.88 %	Brom
	2.4575-	—	-	2.648 -	—	45.85	—
II.	1.4785-	—	-	1.5915-	—	45.80	—

Som det ses, stemme disse Forsøg upaaklageligt med det virkelige Bromindhold 45.91 %.

Til **Jodbestemmelsen** anvendes en temmelig fortyndet Opløsning af Kaliumpermanganat, som ikke bør indeholde for meget Salpetersyre (1 Vægtdel af Saltet, 50 Vægtdele Vand og 1.5 à 2

Vægt. Salpetersyre), og den tilsættes lidt efter lidt under stadig Omrøring, indtil Vædsken har faaet en brungul Farve af frigjort Jod. Der udskilles selvfølgelig her intet eller dog kun en yderst ringe Mængde Manganoverilte, og al Svovlbrinten sønderdeles til frit Svovl, som er udskilt i en saadan Form, at det, efter at Vædsken er bleven affarvet ved Tilsætning af et Par Draaber Svovlsyringvand, meget let lader sig frafiltrere.

Til Forsøget blev anvendt Jodkalium med et Indhold af 76.16 % Jod, som blev opløst i 100^{Gbcm} Svovlbrintevand. Jodsølvet blev udvasket med koldt Vand, og først efter fuldstændig Udvaskning, der foregik hurtigt og let, overhældt paa Filtret med kogende Vand.

1.280^{Gr} Jodkalium gav 1.802^{Gr} Jodsølv svarende til 76.08 % Jod.
