

Bestimmung der Chloride und Bromide in organischen Flüssigkeiten.

Von

Stefan v. Bogdándy.

Mit einer Abbildung im Text.

(Mitteilung aus dem physiologischen Institut der Universität Budapest.)

(Der Redaktion zugegangen am 27. Januar 1912.)

Genauere Halogenbestimmungen in organischen Flüssigkeiten gehören mit zu den schwierigsten analytischen Aufgaben, wie dies besonders in neuerer Zeit öfters betont wurde, so z. B. von Rona.¹⁾ und Rosemann.²⁾ Bei den auf verschiedene Weise ausgeführten trockenen Veraschungen von Blut, selbst wenn sie mit der größten Sorgfalt durchgeführt wurden, konnte ich ziemlich große Verluste unmöglich vermeiden.

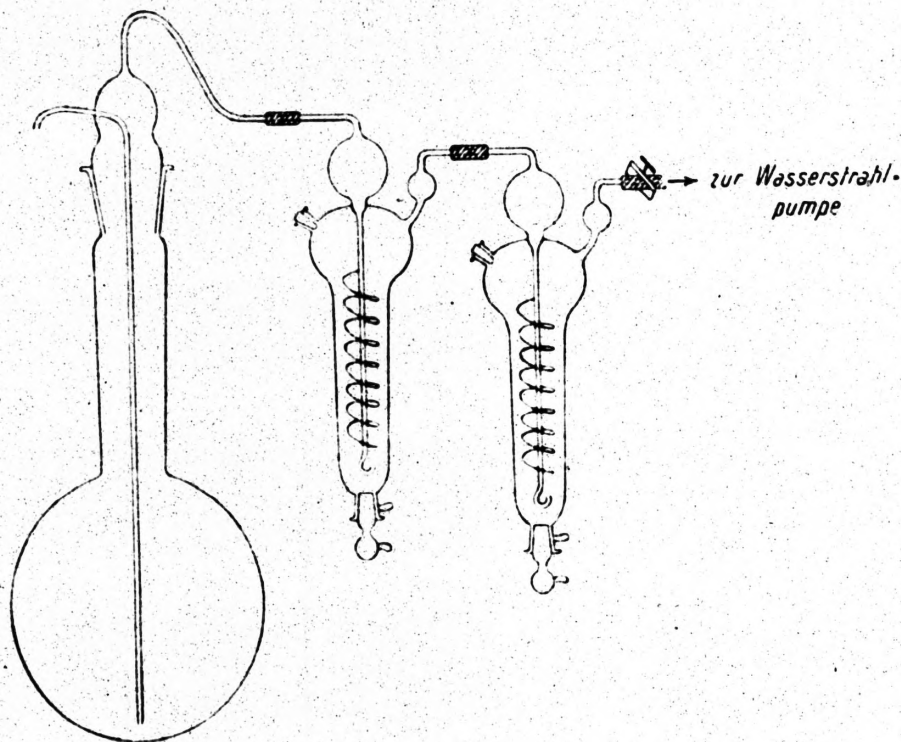
Nach vielen vergeblichen Versuchen ging ich zur Veraschung auf nassem Wege über. Nach der Methode von Carius konnten aber nur so kleine Mengen Blut zersetzt werden, daß eine kombinierte Bestimmung zweier Halogene zu ungenau wurde. Das Prinzip der hier zu beschreibenden Methode lehnt sich an die von Neumann³⁾ zum Zwecke von Stoffwechselversuchen empfohlene Methode der Chloridbestimmung an. Meine Methode gestattet aber nicht nur genaue Bestimmungen der Chloride, sondern auch gleichzeitige Bestimmung zweier Halogene, und bietet ferner den großen Vorteil, daß mit dem Rückstande der Halogenbestimmung ohne weiteres auch eine N-Bestimmung nach Kjeldahl ausgeführt werden kann, was eine oft höchst erwünschte Ersparnis an Material und Zeit bedeutet.

¹⁾ Rona, Bioch. Zeitschr., Bd. 29, S. 501 (1910).

²⁾ Rosemann, Pflügers Archiv, Bd. 135, S. 177 (1910).

³⁾ Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handb. der physiol. u. pathol. chem. Anal., 8. Aufl. 1909. S. 551.

Die Veraschung wird in einem Jenaer Rundkolben von 500 ccm ausgeführt, in dessen Hals ein mit zwei Glasröhren versehener Glasstopfen eingeschliffen¹⁾ ist. In einer Spiralgaswaschflasche, deren Boden von einem eingeriebenen Glasstopfen gebildet wird, um den entstandenen Niederschlag genau sammeln zu können, gießt man die mit chlorfreier Salpetersäure bis zu 20% HNO_3 -Gehalt der Gesamtflüssigkeit versetzte Silbernitratlösung.²⁾ Eine zweite, gleichgestaltete Flasche wird



ebenso gefüllt an die erste angeschlossen, um eventuell entweichendes Halogen zurückzuhalten; bei richtiger Handhabung enthält die letztere Flasche kaum wägbare Mengen Halogensilbers. Zur Veraschung wird Mercksche «Schwefelsäure, mit rauchender Schwefelsäure für Kjeldahl-Bestimmung» gebraucht, der pro 250 ccm 10 g Kupfersulfat und 80 g Kaliumsulfat zugesetzt werden. Die Schwefelsäure wird in obigem

¹⁾ Wie aus nebenstehender Figur ersichtlich.

²⁾ Die Menge und Konzentration derselben richtet sich nach der voraussichtlichen Menge der Haloide. Es muß selbstverständlich überschüssiges Silbernitrat vorhanden sein.

Die Ansätze des Kolbens und der Waschflasche sollen mit der Feile geschliffen sein; hierdurch lassen sich zerbrechliche Schiffe vermeiden.

Rundkolben unter ständiger Luftdurchsaugung 1—1½ Stunden lang gekocht, um sie von eventuell vorhandener Salzsäure zu befreien, dann mit 100 ccm reinster konzentrierter Schwefelsäure versetzt, und vor dem Abmessen im Meßzylinder umgeschüttelt. Während der Veraschung wird durch das ganze System ein nicht zu starker Luftstrom gesogen.¹⁾ Der Rundkolben wird auf einem Siedeblicke erhitzt, bis der Rückstand durchsichtig und blau geworden, was ungefähr eine Stunde beansprucht. Hierauf werden die Flüssigkeiten aus den Waschflaschen durch die obere Öffnung desselben in ein Becherglas entleert, dann der geschliffene untere Stopfen entfernt, derselbe abgespült, die Flasche von ihrer oberen Öffnung aus nachgewaschen, einige Kubikzentimeter konzentrierter Salpetersäure zur Flüssigkeit zugesetzt, der Niederschlag im Becherglase mit aufgesetztem Uhrglase erhitzt, bis sich der Niederschlag gut zusammenballt²⁾ und nach dem Erkalten durch ein Gooch-Filter abgesogen.

Falls Chloride und Bromide nebeneinander bestimmt werden sollen, nimmt man ein ca. 16 cm langes Asbestfilterrohr aus Jenaer Kaligas und bestimmt das Gewicht des $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, wandelt dann das AgBr durch Cl -Durchleitung in AgCl um und berechnet aus der Gewichts-differenz die Br -Menge.³⁾ Das Aufsetzen des Uhrglases während des Kochens des Niederschlages verhindert das Hinaufkriechen und Anhaften des Niederschlages an die Wand, so daß sich der Niederschlag mit größter Leichtigkeit mit der Spritzflasche herausspritzen läßt.

Als Beweis der Brauchbarkeit der Methode seien folgende Analysenwerte mitgeteilt.

1. 10 ccm Blut wurden mit 25 ccm Säure verascht; erhalten wurden 0,1393 bzw. 0,1382 g AgCl , entsprechend einem

¹⁾ Die Menge des zur Veraschung nötigen Schwefelsäuregemisches hängt von der Konzentration der zu analysierenden Flüssigkeit ab; für 10 ccm Blut genügen z. B. 20—25 ccm des Schwefelsäuregemisches. Die Stärke des Luftstromes kann mittels einer Klemmschraube verändert werden.

²⁾ Eine überflüssige Einengung unter 250 ccm ist möglich zu vermeiden.

³⁾ S. Treadwell, *Analyt. Chem.*, V. Aufl., Leipzig und Wien Deuticke 1911, 2. Bd. S. 276.

NaCl-Gehalt des Blutes von 0,566%. Demselben Blute wurden 10 ccm einer Kaliumbromidlösung zugesetzt, die direkt bestimmt, 0,1581 g AgBr ergab. Erhalten wurden 0,2998 bzw. 0,2996 g Halogensilber, an Stelle der berechneten 0,2969 g.

2. 10 ccm Blut ergaben 0,1271 bzw. 0,1251 g AgCl, entsprechend 0,514% NaCl. Dieselbe Blutmenge, mit 10 ccm obiger Kaliumbromidlösung versetzt, ergab 0,2864 g Halogensilber, an Stelle der berechneten 0,2842 g. Weitere 5 ccm Blut, mit 5 ccm KBr-Lösung versetzt, ergaben 0,1419 g Halogensilber, an Stelle der berechneten 0,1421 g.

3. 10 ccm Milch ergaben 0,0385 bzw. 0,0374 g AgCl entsprechend 0,155% NaCl. Dieselbe Milchmenge, mit 5 ccm Natriumchloridlösung versetzt, welche direkt bestimmt einen Cl-Gehalt von 0,1226 g AgCl besaß, ergab 0,1602 bzw. 0,1586 g Halogensilber an Stelle der berechneten 0,1606 g.

4. 10 ccm eiweißhaltiger Harn ergab 0,5107 bzw. 0,5114 AgCl, entsprechend 2,08% NaCl. 5 ccm desselben Harnes, mit 10 ccm obiger Kaliumbromidlösung versetzt, ergab 0,4101 bzw. 0,4104 g Halogensilber, an Stelle der berechneten 0,4136 g.
