

Um eine titrirte Jodlösung zu bereiten, genügt es, 100 ccm der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat in einen kalibrierten Kolben von 150 oder 300 ccm Inhalt zu bringen, welcher 20 ccm einer Jodkaliumlösung von 20 pCt. und 20 ccm im Verhältniss 1:4 verdünnter Schwefelsäure enthält, und bis zur Marke den Kolben mit destillirtem Wasser zu füllen. Wenn man einen Kolben von 150 ccm Inhalt nimmt, erhält man eine Fünfzigstel-Normaljodlösung, mit einem Kolben von 300 ccm Inhalt eine Hundertstel-Normaljodlösung.

159. Léon Crismer: Bestimmung des Eisens und der Stannosalze durch Kaliumchromat.

(Eingegangen am 13. März.)

Man bestimmt gewöhnlich die Stannosalze in alkalischer Lösung mit Jod nach Lenssen¹⁾ oder auch mit Eisenchlorid, indem man das gebildete Eisenchlorür mit Kaliumpermanganat nach Löwenthal und Stromeyer²⁾ titriert.

Umgekehrt bestimmt man das Eisen durch Zinnchlorür und Jod nach Fresenius. Es ist dieses die beste Methode, um Eisen in Gegenwart von Aluminium, Silicium oder der Metalle der Eisengruppe volumetrisch zu bestimmen.

Alle diese Methoden geben ausreichend genaue Resultate. Man kann jedoch einfacher diese Bestimmungen mit Kaliumchromat ausführen, wenn man auf folgende Weise verfährt.

Die Ferrisalzlösung, welche höchstens 40—60 ccm betragen darf, wird bis zum Sieden erhitzt. Dann lässt man aus einer kalibrierten Bürette eine Zinnchlorürlösung von beliebigem Gehalte in die Eisenlösung laufen, bis dieselbe entfärbt ist, und fügt einen kleinen Ueberschuss hinzu.

Die Lösung wird dann rasch abgekühlt und derselben 5 ccm einer Jodkaliumlösung 1:5, 1 ccm Stärkelösung und 10 ccm im Verhältniss 1:5 verdünnter Salzsäure zugefügt.

Hierauf lässt man aus einer kalibrierten Bürette die Zehntel Normallösung von Kaliumchromat tropfen, bis die Lösung blau gefärbt ist. Das Kaliumchromat setzt das Jod des Jodkaliums in Freiheit; das

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie LXXVIII.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 261.

Jod wird vom Zinnchlorür absorbiert und färbt die Stärke, wenn die Oxydation beendet ist. Ein Tropfen der Kaliumchromatlösung genügt, um die Blaufärbung hervorzurufen.

Die Menge des verbrauchten Kaliumchromats giebt den Ueberschuss des Zinnchlorürs an.

Um jetzt den Titre der Zinnchlorürlösung zu bestimmen, verfährt man auf dieselbe Weise, indem man 10 oder 20 ccm dieser Lösung anwendet, welcher man soviel gekochtes, destillirtes Wasser zusetzt dass man ungefähr denselben Grad der Verdünnung erreicht, den vorher die Eisenlösung hatte.

Die angewandte Eisenlösung enthielt 1.004 g Klavierdraht auf ein Liter. Sein Titre, durch 2 Bestimmungen ermittelt, indem man das Eisen als Oxyd fällte und dann die geringe Menge von Silicium feststellte, welche in dem Oxyde enthalten war, wurde zu 1.001 und 1.002 g gefunden, also im Mittel zu 1.0015 g.

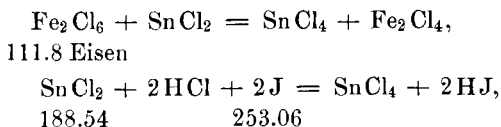
Angewandtes Eisen	Zinnchlorür- lösung	Kaliumchromat- lösung
1) 50 ccm mit 0.050075 g	23.85	11.35 ccm
2) 50 ccm » »	23.85	11.40 »
3) 50 ccm » »	34	29.2 »
4) 50 ccm » »	34	28.7 »

Bestimmung der Zinnchlorürlösung.

- 1) 15 ccm Zinnchlorürlösung erfordern 25.4 ccm Kaliumchromatlös.
- 2) 15 » » » 25.61 » »
- 3) 25 » » » 43.80 » »

Mithin würde im Mittel 1 ccm Zinnchlorürlösung 1.728 ccm Kaliumchromatlösung entsprechen.

Nach den Reaktionen:



entspricht ein Molekül Jod einem Molekül Zinnchlorür oder einem Molekül Eisen, also 111.8 Eisen. Daraus folgt, dass 1 ccm der Kaliumchromatlösung, welcher 0.0037959 g Jod entspricht, 0.0028281 g Zinnchlorür und 0.001677 g Eisen gleichkommen würde.

Indem wir jetzt in der Eisenbestimmung das Zinnchlorür durch die entsprechende Menge Kaliumchromat und dieses durch Eisen ersetzen, erhalten wir, nachdem wir diejenigen Cubikcentimeter Kalium-

chromatlösung abgezogen haben, welche den Ueberschuss von Zinnchlorür angeben:

Eisen	Kaliumchromat- lösung	Gefundenes Eisen	in Procenten
1) 0.0050075 g	29.8628 ccm	0.050079	100.1
2) »	29.8128 »	0.04996	99.2
3) »	29.552 »	0.0005587	99.11
4) »	30.05 »	0.0503	100.7

Dieselbe Eisenlösung, mit Zinnchlorür und titrirter Jodlösung bestimmt, ergab weit schlechtere Resultate.

Berechnetes Eisen	Gefundenes Eisen	in Procenten
1) 0.0050075	0.0478	95.6
2) 0.0050075	0.0486	97.2

Das verwandte Jod war einfach zwischen 2 Uhrgläsern sublimirt

Bei diesen Bestimmungen waren nur die Bechergläser und die Büretten mit Kohlensäure gefüllt.

Die Bestimmung mittelst des Kaliumchromats bietet ausreichende Genauigkeit für die gewöhnlichen Titirungen des Eisens und des Zinnchlorürs.

Es ist übrigens sehr schwer, genau übereinstimmende Resultate zu erzielen, wofern man sich nicht complicirter Apparate bedient, um die Einwirkung der Luft auf die Stanno- und Ferrosalze zu vermeiden.

Bei einer weiteren Reihe von Bestimmungen des Zinnchlorürs habe ich die Lösungen und Büretten wie folgt angeordnet:

Das Zinnchlorür befand sich in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, der durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen war. Durch die eine Oeffnung stand der Kolben mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat in Verbindung, durch die andere Oeffnung führte ein Heber mit so langem Arme, dass der untere Theil des Hebers in Höhe des unteren Theiles der kalibrierten Bürette war, wenn der Kolben mit dem Nullpunkt der Bürette im Niveau stand. Der untere Theil der Bürette war mit einer \neg förmigen Röhre versehen, durch deren Seitenarm die Bürette mit dem Heber vermittelt eines Kautschukschlauches verbunden war, der durch eine Klemmschraube geschlossen werden konnte. Diese Einrichtung ist übrigens bekannt.

Der obere Theil der kalibrierten Bürette war mit einer gebogenen Glasröhre versehen, die durch einen Hahn geschlossen werden konnte und mit der Waschflasche des Kohlensäureapparates in Verbindung stand. Von dieser gebogenen Röhre ging eine gleichfalls gebogene senkrechte Röhre aus, deren unteres Ende in Quecksilber tauchte. Der Kohlensäureapparat war, während die Titirung erfolgte, stets in Thätigkeit. Wenn man den Heber vermittelt der Klemmschraube schloss, gelangte die Kohlensäure in die kalibrierte Bürette durch den oberen Theil derselben und entwich durch die in Quecksilber tauchende

Röhre, wenn der Druck genügend gross war. Wenn es sich darum handelte, die Bürette zu füllen, so schloss ich den Hahn der oberen Glasröhre, öffnete den Heber, und indem die Kohlensäure in den Zinnchlorür enthaltenden Kolben strömte, stieg die Flüssigkeit in die Bürette. Unter dem Drucke dieser Flüssigkeitssäule entwich die Kohlensäure gleichmässig aus der in Quecksilber tauchenden Röhre.

Bei dieser Anordnung konnte unmöglich Luft in den Apparat gelangen.

Unter diesen Bedingungen verändert sich der Titre der Zinnchlorürlösung nicht, und man erhält übereinstimmende Resultate bei der Titrirung mit Kaliumchromat, wenn man auch die Bechergläser stets mit Kohlensäure gefüllt erhält.

Zinnchlorürlösung		Kaliumchromatlösung
10 ccm	erfordern	17.10 ccm
10 »	»	17.06 »
10 »	»	17.10 »
10 »	»	17.09 »

Ich habe das Zinn der Zinnchlorürlösung nicht durch das Gewicht bestimmt; aber die bei der Eisentitrirung gewonnenen Resultate zeigen, dass man Zahlen erhalten würde, welche mit denen genau übereinstimmen, welche man durch Titriren mit Kaliumchromatlösung erhalten hat.

Ich habe die Absicht, diese Bestimmungsmethode auf die antimongin und arsenigen Salze anzuwenden.

160. Léon Crismer: Ueber das flüssige Paraffin; seine Anwendung als Reagens auf das Wasser des Alkohols, des Aethers und des Chloroforms; seine Anwendung zur Darstellung der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure und der Jodalkyle. (Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Namen flüssiges Paraffin ist in der neuesten deutschen Pharmakopoe eine verhältnissmässig wenig bekannte und in den Laboratorien selten angewandte Verbindung eingeführt worden.

Es ist eine ölige Flüssigkeit, eine Mischung von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, welche zwischen 215 und 240° im Vacuum unter 6 mm Druck siedet.

Das flüssige Paraffin mischt sich mit Chloroform und Aether, wenn diese Stoffe durch Natrium von Wasser und anderen Beimengungen befreit sind, in allen Verhältnissen und giebt dann eine klare Flüssigkeit. Die geringsten Mengen von Wasser oder wasser-