

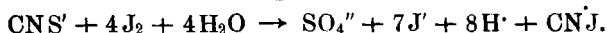
Mittheilungen.

463. A. Thiel: Zur Jodometrie des Rhodanwasserstoffs.

(Eingegangen am 12. Juli 1902.)

Rupp und Schied veröffentlichten vor Kurzem¹⁾ ein Verfahren, welches eine jodometrische Bestimmung des Rhodanions ermöglicht. Sie lassen Jod in bicarbonat-alkalischer Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde auf Rhodan einwirken und titriren das nicht verbrauchte Jod ohne Anwendung von Stärke zurück. Stärke ist wegen der Anwesenheit von Jodcyan in den Reactionsproducten nicht anwendbar; die Menge des zu titrirenden Rhodans darf wegen der bei grösseren Mengen Jodcyan schliesslich eintretenden Gelbfärbung höchstens 2.5 ccm 0.1-n. Rhodanid entsprechen.

Der Reactionsverlauf ist folgender:



Die Mängel der sonst höchst willkommenen Methode bestehen in der Beschränkung der titrirbaren Menge Rhodan nach oben hin und in der Nothwendigkeit, auf die namentlich für den minder geübten Praktikanten so werthvolle Jodstärkereaction zu verzichten.

Zur Handhabung der Methode möchte ich noch bemerken, dass mir die unvollständige Auflösung des Bicarbonats im Hinblick auf die im Verlaufe der Reaction reichlich entwickelten Wasserstoffionen bedenklich erscheint; ich schlage daher vor, den zugesetzten Ueberschuss von Bicarbonat vor Zufügung der Jodlösung vollständig aufzulösen, um sicher alle Wasserstoffionen wegzufangen.

Was ferner die für die Beendigung der Reaction nöthige Zeit anbetrifft, so spielt naturgemäss die Temperatur eine grosse Rolle. In einigen von mir angestellten Versuchen war bei Zimmertemperatur (18°) die Reaction noch nach 3 Stdn. unvollständig. Ich möchte deshalb ein längeres Stehenlassen empfehlen.

Der Hauptmangel der Methode endlich, ihre in Bezug auf die Menge beschränkte Anwendbarkeit, lässt sich auf sehr einfache Weise beseitigen.

Wie oben schon bemerkt, werden die gedachten Uebelstände durch die Entstehung von Jodcyan veranlasst. Dieses setzt sich mit Jodionen in schwach alkalischer und neutraler Lösung sehr langsam, in saurer sehr rasch, in Jod und Cyanionen um nach der Gleichung:

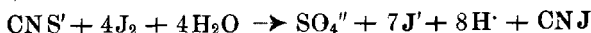


¹⁾ Diese Berichte 35, 2191 [1902].

Diese Reaction ist eingehend von C. Meineke studirt und zur Titration von Jodecyan benutzt worden¹⁾.

Sie bietet auch eine Handhabe zu einer zweckmässigen Umgestaltung der jodometrischen Rhodanbestimmung unter Beseitigung der oben erwähnten Uebelstände.

Rhodanid wird zunächst in bicarbonathaltiger Lösung mit Jod behandelt, bis die Reaction



zu Ende gegangen ist. Dies ist bei Zimmertemperatur nach 4 Stdn. der Fall. Dann wird durch Zusatz überschüssiger Salzsäure die Reaction



hervorgerufen, welche in sehr kurzer Zeit verläuft. Das unverbrauchte Jod wird mit Thiosulfat unter Anwendung von Stärke als Indicator zurücktitrirt.

Die Umgrenzung der angewandten Mengen fällt damit völlig weg.

Der Endzustand wird also durch die in zwei Phasen verlaufende Reaction



bedingt.

Die Genauigkeit der Titration ist sehr gross, wie die folgenden Versuche darthun.

Versuche:

Benutzte Lösungen:

Rhodankalium 0.1-n., eingestellt gegen Silberlösung nach Volhard; Letztere gegen Chlorkalium nach Volhard eingestellt.

Thiosulfat 0.1-n., eingestellt gegen Kaliumjodat.

Jodlösung 0.2-n., eingestellt gegen Thiosulfat.

Je 10 ccm KCNS wurden mit 2 g NaHCO₃ und der zur Auflösung dieses Salzes nöthigen Menge Wasser versetzt; dazu 50 ccm Jodlösung. Nach 4-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in Glasstöpselflaschen (deren Stopfen lose genug sassen, um das gebildete Kohlendioxyd entweichen zu lassen) wurden 20 ccm 2-n. HCl hinzugefügt, worauf sofort mit 0.1-n. Thiosulfat zurücktitrirt wurde. Indicator Stärke.

Es wurden verbraucht:

40.02, 40.00, 40.01, 40.04, 40.04, 40.02, 40.01 ccm 0.1-n. Thiosulfat.

Dem entspricht ein Jodverbrauch von

59.98, 60.00, 59.99, 59.96, 59.96, 59.98, 59.99 ccm 0.1-n.

Im Mittel wurden 59.98 ccm verbraucht.

Es reagiren also thatsächlich mit einem Mol CNS' 3 Mole J₂.

Die grösste Gesamtabweichung unter den einzelnen Versuchen beträgt 0.04 ccm = 0.07 pCt., die grösste Abweichung vom Mittel 0.02 ccm = 0.03 pCt.

¹⁾ »Jodecyan und unterschwefligsaures Natron«, Z. f. anorg. Chem. 2, 157.

Es ist somit diese jodometrische Rhodanbestimmung als eine der genauesten Methoden zu bezeichnen

Es liegt nun auf Grund dieser Ueberlegung der Vorschlag nahe, zur Einstellung von Rhodanlösungen anstatt der Einstellung gegen Silber nach Volhard die vorliegende jodometrische Methode zu benutzen, zumal da die Einstellung der Silberlösung nach Mohr nicht sehr genau und mit Chlornatrium nach Volhard wegen der Umsetzung von AgCl mit CNS' ebenfalls nicht absolut zuverlässig ist. Zudem ist die Jodometrie mit Stärke als Indicator auch in den Händen Ungeübter weit bequemer und genauer, als die einige Uebung und Erfahrung beanspruchende Volhard'sche Methode.

Es würde sich, namentlich für minder Geübte, sogar empfehlen, eine jodometrisch eingestellte Rhodanlösung zur Grundlage aller Silber-Titrationen zu machen.

Clausthal, 10. Juli 1902. Laboratorium der Bergakademie.

464. Carl Renz: Ueber Thallium.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau):

(Eingegangen am 14. Juli 1902).

I. Ueber Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen. (II. Mittheilung.)

Im Anschluss an eine frühere Abhandlung¹⁾ habe ich noch eine Reihe weiterer Doppelsalze des Thalliumchlorids mit organischen Basen, unter besonderer Berücksichtigung der Alkaloïde, dargestellt und dabei in jeder Hinsicht wohlcharakterisirte und krystallisirte Verbindungen erhalten, von denen die folgenden näher untersucht wurden:

- 2-Thalliumchlorid-3-Pyridinchlorhydrat,
- 2-Thalliumbromid-3-Pyridinbromhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-3-Piperidinchlorhydrat,
- 1-Thalliumjodid-1-Hyoscyaminjodhydrat,
- 1-Thalliumjodid-1-Atropinjodhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-2-Cocaïnchlorhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-2-Strychninchlorhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-2-Cinchoninchlorhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-1-Chininchlorhydrat.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1110 [1902].