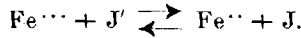


31. E. Rupp: Die Jodometrie von Ferrosalzen.

(Eingegangen am 27. December 1902.)

Die Duflos-Mohr'sche Ferrisalztitration¹⁾ beruht auf der umkehrbaren Reaction



Der quantitative Verlauf der Gleichung von links nach rechts ist an das reichliche Vorhandensein von Jodwasserstoff bezw. Wasserstoffionen geknüpft, wie besonders die ausgedehnten Untersuchungen von Seubert²⁾ dargethan haben.

Ich versuchte nun, im Verein mit den HHrn. Schiedt und Bergdoldt, die Reaction im umgekehrten Sinne zu einer quantitativen zu gestalten, d. h. zu einer jodometrischen Bestimmungsweise von Ferrosalzen zu gelangen, bei welcher der störende Einfluss von Chlorionen und die Nothwendigkeit einer eingestellten Chamäleonlösung in Wegfall kamen.

Es bedurfte hierzu einer Umkehrung obiger Versuchsbedingungen in der Art, dass die Reaktionsgemische fortgesetzt jodwasserstofffrei erhalten wurden. Die Verwerthung von Mononatriumcarbonat war hierzu aus naheliegenden Gründen nicht angängig, wohl aber eigneten sich hierzu Natriumkaliumtartrat und auch Natriumacetat. Qualitative Versuche hatten ergeben, dass eine Ferrisalzlösung, mit diesen Agentien versetzt, aus Jodkalium kein Jod abscheidet, also keine Reduction erleidet. Dass Ferriacetat aus Jodkalium kein Jod abscheidet, ist schon von Topf³⁾ beobachtet und von Seubert⁴⁾ eingehend untersucht worden.

Die quantitativen Versuche wurden mit einer frisch bereiteten und schwach sauer gehaltenen Ferrosulfatlösung angestellt, deren Eisengehalt mittels Permanganatlösung zu 0.02923 g Fe^{..} pro 10 ccm ermittelt worden war.

Je 20 ccm dieser Lösung wurden mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, sowie einigen Grammen Natriumkaliumtartrat bezw. Natriumacetat versetzt und nach verschieden langen Zeiträumen unter Anwendung von Stärkelösung mit Thiosulfat zurücktitrirt. Hiertei waren an Jod verbraucht worden:

	mit Na-Acetat:	mit Na-Ka-Tartrat:
nach 1 Std.	10.1 — 10.15 ccm	10.25 — 10.3 ccm
» 2 »	10.4 — 10.42 »	10.35 — 10.4 »
» 3 »	10.43 — 10.46 »	10.42 — 10.47 »

1) Ann. d. Chem. 105, 53.

2) Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 339, 411; 7, 137; 9, 212.

3) Zeitschr. für analyt. Chem. 26, 299.

4) Zeitschr. für anorgan. Chem. 7, 393.

Ein weiteres Ansteigen der Jodwerthe fand auch bei sehr viel längerer Reaktionsdauer nicht mehr statt.

Da $1 \text{ Fe}^{2+} = 1 \text{ J}$, $56 \text{ g Fe} = 127 \text{ g J}$, so entsprechen $1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-J} = 0.0056 \text{ g Fe}$ und $10.42 - 10.47 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-J} = 0.05834 - 0.05863 \text{ g Fe} = 99.8 - 100.2 \text{ pCt.}$ der oxydimetrisch ermittelten Menge von $0.05846 \text{ g} = 100 \text{ pCt.}$ Die Uebereinstimmung kann demnach als eine befriedigende bezeichnet werden.

Dem Natriumkaliumtartrat gebührt dem Natriumacetat gegenüber der Vorzug, da Letzteres, wofern es der Ferrosalzlösung vor dem Jod zugesetzt wird, leicht zur Bildung von unlöslichen basischen Eisenacetaten Veranlassung giebt, die zu niedrige Jodwerthe im Gefolge haben. Ausserdem gestattet die intensive Färbung der Ferriacetatlösungen, den Farbenumschlag der Jodstärke weniger scharf zu erkennen, als dies bei Anwendung von Natriumkaliumtartrat der Fall ist.

So ergab sich schliesslich als die zweckmässigste Arbeitsweise die folgende: Ein abgemessenes Volumen überschüssiger Jodlösung wird in einer Glasstöpselflasche mit einer concentrirten wässrigen Lösung von ca. 5 g Natriumkaliumtartrat versetzt und hierzu ein entsprechendes Volumen der neutralen oder annähernd neutralisirten Ferrosalzlösung gegeben. Nachdem man $3 - 5$ Stunden wohl verschlossen bei Zimmertemperatur und vor Licht geschützt stehen gelassen, wird mit Thiosulfat zurücktitrirt. Durch Zusatz von Ferricyankaliumlösung zur austitirten Probe überzeugt man sich, dass kein Ferrosalz mehr vorhanden gewesen.

Die Bestimmung ist weiterhin geeignet zur Jodometrie von Gemischen aus Ferro- und Ferri-Salz. Es werden hierbei zunächst in eben aufgeführter Weise die Ferro-Ionen bestimmt, sodann wird eine weitere Probe mit ca. $5 - 10 \text{ ccm}$ verdünnter Schwefelsäure und mit einer etwa 1-procentigen Permanganatlösung bis auf eben bestehen bleibende Rosafärbung versetzt, also alles Eisen in die Ferriform übergeführt. Der spurweise Permanganatüberschuss wird mit einem Körnchen Oxalsäure weggenommen, das Flüssigkeitsvolumen auf ca. $75 - 100 \text{ ccm}$ verdünnt und nach Mohr weiter behandelt, d. h. mit ca. 5 g Jodkalium $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur gut verschlossen bei Seite gestellt, worauf mit Thiosulfat zurücktitrirt wird. Nach dem Ansätze $1 \text{ Fe}^{2+} = 1 \text{ J}$, $1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-J} = 0.0056 \text{ g Fe}$ erfährt man so die Summe von $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$.

Durch Differenz der beiden Jodwerthe Fe^{2+} und $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ist die ursprünglich vorhandene Fe^{3+} -Menge berechenbar.

I. Fe^{2+} -Bestimmung in Mischung von $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$. 10 ccm einer Eisenaalanlösung $1:10$ vom Jodwerthe $21.03 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-J} = 0.11777 \text{ g Fe}^{3+}$ wurden mit 20 ccm obiger Ferrosulfatlösung in $20 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-J} + 5 \text{ g}$ Natriumkaliumtartrat, in wenig Wasser gelöst, verbracht. Nach 5 Stunden wurde zurücktitrirt und gefunden, dass $10.48 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-J}$ verbraucht worden.

II. Fe^{+++} -Bestimmung aus $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$. Die Bestimmung nach Mohr nach vorausgegangener Oxydation mittels Permanganat erforderte zur Titration der aus Jodkalium ausgeschiedenen Jodmenge 31.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Thio-sulfat. Es entsprechen danach dem ursprünglich vorhandenen Ferrisalz 31.4 — 10.48 = 20.92 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

Angewandt 0.11777 g $\text{Fe}^{+++} = 100$ pCt., gef. 0.11715 g = 99.5 pCt.

» 0.05846 » $\text{Fe}^{++} = 100$ » , » 0.05863 » = 100.28 »

Freiburg i. B., Chem. Universitäts-Laborat. (Phil. Abthlg.)

32. Edmund Knecht:

Das Titansesquioxyd und dessen Salze als Reductionsmittel.
(Eingeg. am 23. Dec. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Von den wasserlöslichen Reductionsmitteln, die dem Chemiker zur Verfügung stehen, findet wohl das Zinnchlorür am meisten Verwendung, und zwar theilweise aus dem Grunde, dass es verhältnissmässig billig und leicht im reinen Zustande erhältlich ist, theilweise aber auch, weil sich das Zinn nach der Reaction vollständig mittels Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernen lässt. Ferner ist die Wirkung des Zinnchlorürs in den meisten Fällen eine energischere als diejenige der anderen sauren Reductionsmittel.

Seit einigen Jahren sind Salze des Titanoxys auf den Markt gekommen, und zwar zu Preisen, welche ihre technische Verwendung als Beizen in der Wollfärberei und in der Baumwollfärberei sowie zum Färben des mit Tannin gegerbten Leders gestatten. In Folge der Analogie zwischen Titan und Zinn lag der Gedanke nahe, auch das Titanchlorür auf sein Reductionsvermögen praktisch zu erproben. Ich versuchte ursprünglich, durch Reduction des Chlorids auf das eigentliche Titanchlorür, TiCl_2 , zu kommen, jedoch gelang mir dies weder durch Einwirkung der verschiedensten Reductionsmittel, noch durch Elektrolyse. In keinem Falle ging die Reduction in wässriger Lösung weiter als zum Trichlorid, TiCl_3 . Da sich indessen auch dieses als vorzügliches Reductionsmittel erwies, wurden die folgenden Versuche zum weiteren Studium seiner Eigenschaften unternommen.

Herstellung der wässrigen Lösung des Titantrichlorids
und des krystallisirten Salzes.

Eine Lösung von ganz reinem Titantrichlorid, die zwar etwas verdünnt, jedoch für Verwendung in der Maassanalyse genügend stark ist, lässt sich durch Auflösen von reinem, granulirtem Zinn in der wässrigen, stark Salzsäure-haltigen Titantrichloridlösung in kurzer Zeit herstellen. Sobald die Tiefe der Violetfärbung nicht mehr zunimmt,