

ringe erforderliche Wassermenge (0.029 g) nicht innerhalb der zweitägigen Versuchsdauer eingedrungen sein konnte.

6. Kahn erhebt auch einen Einwand gegen die Vergleichbarkeit der Versuche in benzolischer und methylalkoholischer Lösung. Ich gebe zu, dass Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln nicht strenge vergleichbar sind; aber es giebt eben kein anderes Mittel, um Versuche unter Ausschluss des Alkohols zu machen, als die Wahl eines anderen Lösungsmittels. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit geben solche Versuche immerhin.

Jedenfalls wird die Vergleichbarkeit durch den Unterschied der Siedetemperaturen (ungefähr 14°) nicht erheblich beeinträchtigt. Dass der Einfluss der Temperatur nicht sehr in Betracht kommt, geht daraus hervor, dass ich in methylalkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und beim Siedepunkt (also bei 40—50° Temperaturunterschied) nur wenig verschiedene Ergebnisse erhalten habe¹⁾.

7. Wenn ich somit auch die Berechtigung der Einwendungen Kahn's nicht zugeben kann, so will ich doch nicht behaupten, dass die von mir mit allem Vorbehalt ausgesprochenen Anschauungen über den »Reactionsverlauf« nicht durch bessere ersetzt werden können. Beispielsweise halte ich die von Kahn bevorzugte Annahme, dass die Bildung von α -Estersäuren bei der Einwirkung von Natriummethylat auf einer Anlagerung von NaO und CH₃ beruht, für insoweit zulässig, als die gleichzeitige Einwirkung von Methylalkohol zur Erklärung der Erscheinungen nicht ausreichen sollte.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

281. Edmund Knecht und Eva Hibbert:

Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.

(Eingeg. am 18. April 1903; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ machte der Eine von uns auf die ausnehmend grosse Reduktionskraft des Titantrichlorids aufmerksam und wies auf die Verwendbarkeit des Salzes zur quantitativen Bestimmung von Eisen und von Azofarben hin. Seit der Zeit haben wir eine Anzahl anderer Verbindungen in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen und gefunden, dass dieses Reduktionsmittel ebenfalls zur quantitativen Bestimmung anderer reducirbarer Körper, ins-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 18, 420—422 [1897].

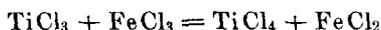
²⁾ Diese Berichte 36, 166 [1903].

besondere aber der Nitro- und Nitroso-Körper vorzügliche analytische Resultate ergeben hat.

Zur quantitativen Prüfung der Reaction, die zwischen den Salzen des Titansesquioxids und des Eisenoxids stattfindet, gingen wir aus vom Kaliumtitanfluorid, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurde. Von dieser Substanz wurde eine abgewogene Menge nach der von Marignac¹⁾ vorgeschlagenen Methode in einem mit Bunsen-Ventil versehenen Kolben mittels Zink reducirt. Nach Vollendung der Reduction wurde der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur abgekühlt und unter Einleitung eines Kohlensäurestromes in den Kolben eine Eisenoxidlösung von bekanntem Gehalt einfließen gelassen, bis eine herausgenommene Probe mit Rhodankaliumlösung die Eisenoxydreaction gab. Es wurden auf diese Weise folgende Zahlen erhalten:

$K_2TiF_6 + H_2O$. Ber. Ti 18.60. Gef. Ti 18.42, 18.40.

Die Werthe fallen allerdings etwas zu niedrig aus, doch gilt dies auch für andere Bestimmungsmethoden²⁾. Jedenfalls kann man aber aus den erhaltenen Zahlen schliessen, dass die Reaction zwischen Titansesquioxidsalz und Eisenoxidsalz in salzsaurer Lösung nach der Gleichung:



vor sich geht.

Zur Bestimmung des Titans hätte die Methode vor der von Pisani³⁾ vorgeschlagen die Vortheile, dass man direct mittels der haltbaren Eisenoxidsalzlösung titriren kann, die zeitraubende Einstellung der Permanganatlösung sich erspart, und ohne Gefahr in stark salzsaurer Lösung arbeiten kann. Zur Werthbestimmung der als Reductionsmittel auf den Markt kommenden Titansesquioxidsalze kann die Methode selbverständlich direct verwendet werden.

Bei der Verwendung des Titantrichlorids als Titerflüssigkeit benutzten wir eine ungefähr einprocentige Lösung des Salzes, die entweder nach einer der in einer früheren Mittheilung⁴⁾ angegebenen Methoden oder durch Verdünnen des käuflichen Productes mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser hergestellt wird. Bei Verwendung letzteren Productes ist es rathsam, dasselbe vor dem Verdünnen unter Zusatz eines gleichen Volumens concentrirter Salzsäure kurze Zeit auf freier Flamme zu kochen. Spuren von Schwefelwasserstoff, die das Product immer zu enthalten scheint, werden dadurch entfernt, und

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 7, 112.

²⁾ Vergl. Marignac, loc. cit., Wells und Mitchell, Journ. Amer. chem. Soc. 1895, 878; ebenso Sutton, Volumetric Analysis, 8. Aufl., S. 375.

³⁾ Compt. rend. 59, 289.

⁴⁾ loc. cit.

die Lösung hält sich nachher monatelang, ohne sich zu trüben. Das zur Titrirflüssigkeit verwendete Wasser wird zweckmässig zuerst luftfrei gemacht. Es ist dies zwar nicht unbedingt nothwendig, doch hielten wir die Maassregel für angezeigt, da es uns auffiel, dass die Lösung sonst während einiger Stunden nach der Bereitung an Reduktionskraft verlor und dann erst constant wurde. Diese Erscheinung führten wir auf die langsame Absorption des Luftsauerstoffes durch das Trichlorid zurück. Die so bereitete Titerflüssigkeit wird in einer 1 - 2 L fassenden, mit unten angebrachtem Tubulus versehenen Flasche aufbewahrt. Der Tubulus steht mit einer Füllburette in Verbindung, und das Ganze steht, auf bekannte Art, unter constantem Wasserstoffdruck. Auf diese Weise aufbewahrt, hält sich die Lösung lange Zeit, ohne den Titer zu verändern, vorausgesetzt, dass alle Verschlüsse gut dichten. Es ist dies aus folgendem Beispiel ersichtlich:

Titer der Lösung am 13. October: 1 ccm 0.009364 g Eisen.
 » » » » 31. » 1 » 0.009363 » »

Zur Titerstellung der Titantrichloridlösung benutzen wir eine Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt, die aus Ferroammoniumsulfat bereitet wird. Ein abgemessenes Volumen dieser Lösung wird ohne besondere Vorsichtsmaassregeln mit der Titanlösung titirt unter Verwendung einer Lösung von Rhodankalium als Indicator, die entweder gegen Ende der Reaction dem Kolbeninhalte zugegeben oder, um eine noch schärfere Endreaction zu erhalten, als Tüpfelprobe benutzt wird.

Volumetrische Bestimmung des Eisens.

Die Verwendung des Titantrichlorids zur volumetrischen Bestimmung des Eisens als Ferrisalz ergibt sich ohne Weiteres aus dem Gesagten. Man titirt mit der eingestellten Titantrichloridlösung in die Lösung des Ferrisalzes, bis eine herausgenommene Probe mit Rhodankalium keine Färbung mehr giebt¹⁾. Im Falle es sich darum handelt, in einer und derselben Probe Ferro- und Ferri-Salz zu bestimmen, titirt man zuerst das Ferrosalz in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mittels Permanganat und dann das Gesamteisen mittels Titantrichlorid; die Differenz giebt das Ferrieisen an. Zur Prüfung der Methode²⁾ wurden 5.83175 g Ferroammoniumsulfat und 12.0800 g Eisenalaun in Wasser gelöst und auf 250 ccm eingestellt. Die Analyse ergab nach der beschriebenen Methode folgende Zahlen:

¹⁾ Für eine einzelne Bestimmung würde man natürlich auf andere Art verfahren: wo aber mehrere Bestimmungen nach einander zu machen sind, ist die Methode als eine rapide und genaue zu empfehlen.

²⁾ Die diesbezüglichen Versuche wurden von Hrn. G. T. Yates ausgeführt.

	Berechnet	Gefunden
Ferrieisen . . .	7.84 pCt.	7.85 pCt.
Ferroeisen . . .	4.62 »	4.65 •
Gesamteisen . .	12.48 »	12.50 »

Die Methode eignet sich auch für solche Fälle, bei denen die quantitative Oxydation eines Eisenoxydulsalzes zur Analyse dient. So erhielten wir bei der Analyse des Kalisalpers nach der modificirten Methode von Pelouze zuverlässige und hinreichend genaue Resultate. Es ist dabei selbstredend nicht nöthig, das Ferrosalz abzuwägen, und die Bestimmung des gebildeten Ferrisalzes ist einfacher als nach dem Streng'schen Verfahren mittels Zinnchlorür. Für die Bestimmung von Chlorsäure im Kaliumchlorat erwies sich die Methode als ebenfalls geeignet. Bei der Chlorsäurebestimmung kann man auch so verfahren, dass man die bekannte Menge des Chlorats zu einem bestimmten Volumen eingestellter Titanlösung giebt und darauf mit Eisenchlorid zurücktitrirt. In diesem Falle muss im Kohlensäurestrom gearbeitet werden.

Bestimmung von Azoverbindungen.

Wie bekannt, werden die Azoverbindungen in saurer Lösung verhältnissmässig leicht reducirt, und zwar tritt dabei unter Spaltung der Azogruppe eine bleibende Entfärbung ein. Unter Anwendung von Titantrichlorid als Reductionsmittel geht diese Spaltung quantitativ vor sich, wobei auf eine Azogruppe vier Moleküle des Trichlorids in Reaction treten.

Die Methode setzt selbstverständlich voraus, dass der zu untersuchende Azokörper in Wasser löslich ist (wie dies bei den meisten Azofarben der Fall ist) oder sich durch Sulfonyren ohne Zersetzung in eine wasserlösliche Verbindung verwandeln lässt. Im Falle der Azokörper mit Salzsäure keinen Niederschlag giebt, ist der Gang der Analyse ein sehr einfacher, indem der Farbstoff als sein eigener Indicator wirkt. Man titrirt die kochend-heisse, stark salzsäurehaltige Lösung unter Einleiten von Kohlensäure mit der eingestellten Titantrichloridlösung, bis die Farbe verschwindet. Bei vielen Azokörpern, besonders aber bei solchen, die sich vom Benzidin und ähnlich constituirten Basen ableiten, wird die Reduction in Folge der Unlöslichkeit des Farbstoffes in Säuren bedeutend verlangsamt und der Endpunkt ist nicht leicht mit Sicherheit zu erkennen. In solchen Fällen empfiehlt es sich, unter Einleiten von Kohlensäure einen Ueberschuss der Trichloridlösung in die kochende Lösung des Azokörpers einfließen zu lassen und nach dem Abkühlen mit eingestellter Eisenalaunlösung zurückzutitren.

Zur Prüfung der Methode haben wir eine Reihe von chemisch reinen Azoverbindungen untersucht.

Phenylazo- β -naphthol, Schmp. 134°, wurde mit kalter, 20-procentiger, rauchender Schwefelsäure sulfonirt, in Wasser gelöst und direct titirt.

Angewandte Substanz 0.2000 g
Gefunden 0.2004 » , entspr. 100.20 pCt.

Orange II¹⁾, C₁₆H₁₁N₂SO₄Na + 5H₂O. (Farbstoff aus Sulfanilsäure und β -Naphthol).

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	20.45 pCt.	20.42 pCt.
Farbstoff	79.55 »	79.49 »
	<u>100.00 pCt.</u>	<u>99.91 pCt.</u>
Natrium (als Sulfat best.)	5.22 »	5.12 »

Krystallscharlach 6 R.¹⁾, C₂₀H₁₂N₂S₂O₇Na₂ + 7H₂O. (Farbstoff aus α -Naphtylamin und G-Salz.)

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	20.04 pCt.	19.96 pCt.
Farbstoff	79.96 »	80.01 »
	<u>100.00 pCt.</u>	<u>99.97 pCt.</u>
Natrium (als Sulfat best.)	7.15 »	7.11 »

Baumwollscharlach, C₂₂H₁₄N₄S₂O₇K₂ + 2H₂O. (Kaliumsalz des Farbstoffes aus Amidoazobenzol und β -Naphtholdisulfosäure R.)²⁾

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	5.76 pCt.	5.83 pCt.
Farbstoff	94.24 »	94.29 »
	<u>100.00 pCt.</u>	<u>100.12 pCt.</u>
Kalium (als Sulfat best.)	12.50 »	12.57 »

Benzopurpurin 4 B., C₃₄H₂₆N₆S₂O₆K₂ + 4 $\frac{1}{2}$ H₂O. (Farbstoff aus Tolidin und Naphthionsäure.)³⁾

¹⁾ Vergl. auch Sisley, Bull. soc. chim. [3] 25, 862.

²⁾ In diesem Falle sowie beim Benzopurpurin wurde das Kaliumsalz wegen der grösseren Krystallisationsfähigkeit dem Natriumsalz vorgezogen. Das Kaliumsalz des Baumwollscharlachs liess sich leicht aus dem uns gütigst von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik abgetretenen Natriumsalz durch Auflösen in heissem, verdünntem Alkohol, Zufügen von Kaliumacetat und Krystallisation erhalten. Nach Wiederholung der Operation und Auswaschen mit kochendem Alkohol ist das Product rein.

³⁾ Der Farbstoff wurde im Laboratorium aus natriumfreien Materialien hergestellt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhielten wir ihn in schönen, mikroskopischen Nadeln. Um diese in Makrokrystalle zu verwandeln, wurden dieselben kurze Zeit mit Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt. Die Nadeln verwandeln sich dabei in ungefähr 10 Minuten in prachtvolle, rhombische Tafeln.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	9.67 pCt.	9.63 pCt.
Farbstoff	90.33 »	90.26 »
	100.00 pCt.	99.89 pCt.
Kalium (als Sulfat best.) .	9.44 »	9.26 »

Die Farbstoffbestimmung geschah in diesem Falle durch die oben erwähnte indirecte Titration.

Bestimmung von Nitrokörpern

Wie bei den Azokörpern verläuft auch bei den Nitrokörpern die Reduction in saurer Lösung zu primären Aminen mittels Titantrichlorid glatt und quantitativ; dabei treten auf eine Nitrogruppe sechs Moleküle des Trichlorids in Reaction. Obschon einige der Nitrokörper intensiv gefärbt sind, können dieselben bei der Titrirung nicht als eigene Indicatoren dienen, da die Farbe vor Vollendung der Reduction verschwindet. In Folge dessen musste für alle Bestimmungen die indirecte Methode verwendet werden.

Paranitranilin. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Product zeigte den Schmelzpunkt 147° und wurde vor dem Abwägen bei 100° getrocknet. Die Bestimmungen ergaben:

Ber. 100. Gef. I. 99.68, II. 99.92.

Pikrinsäure. Das durch wiederholte Krystallisation gereinigte Product, Schmp. 122.5°, wurde ebenfalls vor dem Abwägen bei 100° getrocknet. Die Analysen ergaben:

Ber. 100. Gef. I. 100.13, II. 100.16.

Nitrobenzol. Das Product¹⁾ wurde durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit ungefähr dem zwanzigfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt sulfonirt und dann in Wasser gelöst. Die Bestimmungen ergaben:

Ber. 100. Gef. I. 99.98, II. 99.62.

Natriumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure. Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte und bei 140° getrocknete Salz ergab:

Ber. 100. Gef. 99.82.

Die Methode lässt sich wie angegeben auch zur Bestimmung von Nitrosokörpern verwenden, wie dies aus folgender Analyse des durch Krystallisation gereinigten Nitrosodimethylanilins (Schmp. 85°) hervorgeht.

Ber. 100.00. Gef. 99.88.

¹⁾ Die zur Analyse verwendete Probe des chemisch reinen Productes (Schmp. 7°) verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. B. W. Gerland.

In diesem Falle lässt sich die Titration direct ausführen; die Lösung sollte dabei auf 40 - 50° erwärmt werden.

Es ist vorauszusehen, dass sich das Titantrichlorid für anderweitige quantitative Bestimmungsmethoden eignen wird, welche technisches Interesse haben könnten¹⁾. Wir gedenken in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen.

Municipal School of Technology, Manchester.

282. Richard Meyer und Paul Jaeger: Zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach Landsberger.

(Eingegangen am 5. Mai 1903; mitgetheilt von R. Meyer.)

In dem soeben ausgegebenen Heft 6 der Berichte beschreibt A. Lehner (S. 1105) einen modificirten Landsberger'schen Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung, bei welchem, ähnlich wie bei einigen früheren Abänderungen desselben Apparates, der Heizdampf das Siedefäss umspült, bevor er in sein Inneres gelangt. Die Haupteigenthümlichkeit des neuen Apparates besteht darin, dass das überdestillirte Lösungsmittel continuirlich in den Dampfentwickeler zurückfließt.

Da wir soeben eine Versuchsreihe zur weiteren Ausbildung des schönen und bequemen Landsberger'schen Verfahrens abgeschlossen haben, so sei es gestattet, nachstehend darüber zu berichten.

Unsere Versuche wurden dadurch veranlasst, dass wir bei der Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen mit Eisessig als Lösungsmittel auf Schwierigkeiten stiessen. Landsberger hat nur Bestimmungen mit niederer siedenden Lösungsmitteln veröffentlicht²⁾, und auch von anderer Seite scheint beim Arbeiten nach seinem Verfahren Eisessig bisher nicht verwendet worden zu sein. Nun bietet aber gerade dieses Lösungsmittel oft besondere Vorzüge, einmal weil es viele Körper löst, die in anderen Flüssigkeiten entweder nicht, oder nicht genügend löslich sind; dann weil es zu denjenigen Solventien gehört, in denen bei der Siedemethode abnorme Molekulargewichte in Folge von Association nicht beobachtet worden sind³⁾.

¹⁾ Während der Drucklegung dieser Mittheilung erhielten wir mit krystalisirtem Indigotin Resultate, die auf die Möglichkeit einer Verwendung des Trichlorids zur quantitativen Bestimmung dieses Farbstoffs schliessen lassen.

²⁾ Diese Berichte 31, 458 [1898]; Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 422 [1898].

³⁾ E. Beckmann, Zeitschr. für physik. Chemie 6, 449 [1890].