Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen in Gegenwart von Jodiden und Jodaten ist, wie Seth E. Moody¹⁾ mitteilt, eine vollständige, wenn die von ihm ermittelten Versuchsbedingungen eingehalten werden. Wegen der langen Zeitdauer, die das Verfahren zu seiner Ausführung beansprucht, kann es wie Moody selbst schreibt, als analytische Methode zur Bestimmung von Ammoniak, sowie des Säure-Ions von Ammoniumsalzen, nicht in Frage kommen. Dagegen ist beim Arbeiten nach Moody's kürzlich veröffentlichter Methode²⁾ zur quantitativen Bestimmung von Aluminium, Eisen, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel und Zinn auf die Hydrolyse der Ammoniumsalze Rücksicht zu nehmen.

Zur Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen empfiehlt Seth E. Moody³⁾ seine eben erwähnte jodometrische Methode⁴⁾.

Beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Kaliumjodid und Kaliumjodat tritt bei einer Reihe von Metallsulfaten vollständige hydrolytische Spaltung ein; hierbei wird eine der vorhandenen Schwefelsäure entsprechende Jodmenge frei gemacht, die in einer Lösung von Kaliumjodid aufgefangen und durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt werden kann.

Auch das Aluminiumsulfat erleidet bei hinreichend langem Kochen mit dem Jodid-Jodatgemisch völlige Hydrolyse⁵⁾; das so ausgefällte Aluminiumhydroxyd lässt sich besonders gut filtrieren und ist zur gewichtsanalytischen Bestimmung sehr geeignet⁶⁾; die bei der Hydrolyse ent-

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **52**, 281.

²⁾ Ebenda **51**, 121; diese Zeitschrift **46**, 247.

³⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **52**, 286.

⁴⁾ Ebenda **51**, 121; diese Zeitschrift **46**, 247.

⁵⁾ American Journal of Science (Sill.) **20**, 181; diese Zeitschrift **46**, 247.

⁶⁾ Stock, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 548.

stehende freie Säure wird jodometrisch bestimmt. Die so erhaltenen Werte gestatten die Berechnung des freien, das heisst basischen Aluminiums oder der freien Säure.

Bei käuflichem Aluminiumsulfat, sowie bei Handelsalaunen, müssen solche als Verunreinigungen vorhandenen fremden Sulfate berücksichtigt werden, die ebenfalls der Hydrolyse unterliegen. In Betracht kommen hier Ferrosulfat, Ferrisulfat, Zinksulfat und Ammoniumsulfat. Kalium- und Natriumsulfat, die auch vorhanden sein können, reagieren mit dem Jodid-Jodatgemisch nicht.

Zur Analyse von Handelsalaunen werden 15 g des fein gepulverten Materials in Wasser gelöst. Durch Filtration wird die klare Lösung von dem »unlöslichen Anteil« getrennt, der bei 100° C. getrocknet und dann gewogen wird. Je 25 cc der auf 1 Liter verdünnten Lösung dienen zu den einzelnen Bestimmungen.

Durch Titration mit Kaliumpermanganat erhält man die Menge des vorhandenen Eisenoxyduls, durch Titration nach vorangegangener Reduktion das Gesamteisen als Oxydul, somit aus der Differenz beider Bestimmungen das dem Eisenoxyd entsprechende Eisenoxydul. Zur Bestimmung des Zinks verdünnt man 25 cc der Lösung auf das doppelte Volumen, fügt 3 g Natriumazetat und 1 cc Essigsäure zu und elektrolysiert unter Anwendung einer rotierenden Kathode bei einem Strom von 2 Ampère $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Der gewogene Zinkniederschlag wird in Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titriert. Die so ermittelte Eisenmenge wird von dem Zink in Abzug gebracht. Das Ammoniak wird nach den üblichen Methoden bestimmt, wenn seine Anwesenheit qualitativ nachgewiesen wurde.

Die jodometrische Bestimmung selbst zeigt keine wesentlichen Abänderungen von den früher¹⁾ mitgeteilten Bedingungen, nur werden 10 cc einer Lösung von 1 g Kaliumjodid und 0,3 g Kaliumjodat vorgeschrieben; weiter muss bei Ammoniak enthaltenden Substanzen die Vorlage mit Kaliumjodid auch etwas freie Schwefelsäure enthalten, um das entweichende Ammoniak zu binden. Vorteilhaft ist es ferner, die Basen in einem besonderen Versuch zu bestimmen, der in einem Becherglas ausgeführt wird; der Niederschlag lässt sich dann leichter entfernen.

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass das frei gemachte Jod den vorhandenen Basen und der Schwefelsäure in folgenden Verhältnissen entspricht:

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 121; diese Zeitschrift **46**, 247.

Ferner ist zu beachten, dass der bei der Hydrolyse entstehende Niederschlag ausser Aluminium auch das vorhandene Eisen und Zink enthält. Zieht man von dem Gesamtjod, das bei der Destillation erhalten und bestimmt wird, die Mengen Jod ab, die dem Aluminiumoxyd, dem Eisenoxydul und -oxyd, dem Zinkoxyd und Ammoniak entsprechen, so erhält man eine Zahl, die »Joddifferenz«, die, falls sie positiv ist, der Menge der vorhandenen freien Säure entspricht; ist sie negativ, so berechnet sich aus ihr der Gehalt an basischem Aluminium, »freier Tonerde«.

In seiner Arbeit teilt Moody die Analysen mehrerer Alaunsorten mit, die er nach der beschriebenen Methode ausgeführt hat; er gibt auch die Faktoren an, die sich aus dem Jodverhältnis der einzelnen Oxyde ergeben und die eine Berechnung wesentlich vereinfachen.

Über das Verhalten einiger Stoffe bei tiefen Temperaturen liegen Angaben von A. Heiduschka¹⁾ vor. Zumeist sind es Farbstoffe, die der Temperatur der flüssigen Luft ausgesetzt wurden. Versuche, die N. N. Ljubavin²⁾ bei -20° an kolloidalen Lösungen angestellt hatte, führten auch bei -186° zu dem gleichen Ergebnis. So koaguliert Hühnereiweiss auch bei tiefen Temperaturen nicht; Milch scheidet beim Gefrieren und Wiederauftauen keinen Niederschlag aus.

Die Filtration von Kolloiden hat H. Bechhold zum Gegenstand eingehender Studien gemacht. Den vorläufigen Mitteilungen³⁾ lässt er jetzt die Veröffentlichung seiner »Kolloidstudien mit der Fil-

1) Archiv d. Pharm. **244**, 569.

2) Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. **21**, **1**, 397; Zeitschrift f. Chem. u. Industrie d. Kolloide **2**, 53.

3) 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Stuttgart 1906; Chemiker-Zeitung **30**, 921; Eigenbericht des Vortragenden; diese Zeitschrift **46**, 589.

XIV. Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft für an gewandte physikalische Chemie, Hamburg 1907; Chemiker-Zeitung **31**, 541; Eigenbericht des Vortragenden; diese Zeitschrift **46**, 590.