Quantitative Bestimmung von Jod durch Eisenchlorid und Verflüchtigung des Jods.

Von E. Reichardt in Jena.

II.

In der neuesten Auflage (6.) von Fresenius' quantitativer Analyse, Bd. I, p. 485, ist diese Methode nach Duflos folgend erwähnt:

„Erhitzt man Jodwasserstoffsäure oder ein Jodmetall mit einer Eisenchloridlösung in einem Destillierapparat, so entweicht alles Jod mit den Wasserdämpfen, während Eisenchlorür entsteht ($\text{FeCl}_3 + \text{HJ} = \text{FeCl}_2 + \text{HCl} + \text{J}$). Man fängt das übergehende Jod in Jodkaliumlösung auf und bestimmt seine Menge mittels unterschwefligsauren Natrons nach § 146. Bei Anwendung dieser Methode ist zu beachten, daß das Eisenchlorid frei von Chlor und Salpetersäure sein muß (man bereitet es am besten aus Eisenoxyd und Salzsäure), sowie, daß man einer Einwirkung des abgeschiedenen Jods auf Kork und Kautschuk vorbeugen muß. Man konstruiere daher den Apparat so wie Fig. 78 auf p. 224.“

Der Apparat, auf den verwiesen wird, ist der zur Verflüchtigung und Bestimmung des Ammoniaks zu verwendende.

Die thatsächlich sehr leicht und rasch vor sich gehende Verflüchtigung des Jods durch Wasserdämpfe und die dann äußerst genaue Bestimmung durch unterschwefligsaures Natron geben Anlaß, einige Versuche bei unmittelbarer Vorlage von unterschwefligsaurem Natron auszuführen, gleichzeitig auch den Einfluß von Kork und Kautschuk festzustellen.

Der dazu gebrauchte Apparat war die folgende einfache Zeichnung, wobei die Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Kork versehen ist, um nach Beendigung des Versuches alsbald die mit Quetschhahn vorherst geschlossene Verbindung zu öffnen und ein Rücksteigen der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu verhüten.

Als Versuchsflüssigkeit wurden neutrale Jodidlösungen, also namentlich Jodkalium verwendet, welche mit Übermaß von Eisenchloridlösung der Pharmakopöe versetzt wurden, und wenig vorwaltende Salzsäure. Wie die späteren Versuche zeigen werden, beeinträchtigt ein geringes Vorwalten der Säure in der Flüssigkeit nicht im mindesten, weil das Jod früher mit den Wasserdämpfen übergerissen wird.

Von nachteiliger Einwirkung kann nur der auf der Kochflasche befindliche Kork sein, welcher mit den Joddämpfen in Berührung gelangt, in der ersten Waschflasche wird das übergehende freie Jod sofort gebunden und deshalb unwirksam in dieser Beziehung gemacht. Zuerst wurde zur leichteren Verflüchtigung des Jodes ein Luftstrom durchgeleitet, allein sehr bald erwiesen, daß dies völlig unnötig ist. Nach meist kaum $\frac{1}{2}$ Stunde war alles Jod bei lebhaftem Kochen mit den Wasserdämpfen übergerissen, so daß von einem Durchleiten von Luft gänzlich abgesehen werden konnte.

Der Verlauf der chemischen Zersetzung ist Reduktion von Eisenchlorid zu Chlorür und wurde deshalb auch versucht, durch die Bestimmung des Eisenoxyduls im Rückstande die Menge des Jods zu ermitteln, durch Titrierung mit übermangansaurem Kali.

Versuche mit Stöpseln von Kautschuk und Durchleiten von Luft, von Herrn stud. pharm. Upmeyer ausgeführt.

1. 0,634 g KJ gaben nach völligem Überleiten in unterschwefligsaures Natron durch Titrieren des Überschusses des letzteren 0,5842 g Jodkalium = 92,15 Proz. und durch Titrieren des Eisenoxyduls 0,669 g = 105,5 Proz.
2. Eine zweite Bestimmung mit gleicher Menge ergab auch dieselben Zahlen.

3. 0,7695 g KJ gaben bei gleichem Versuch 0,7250 g KJ = 94,8 Proz. mit unterschwefligsaurem Natron und 0,8001 g nach der Titrierung des Eisenoxyduls = 104,65 Proz.
4. Ein völlig gleicher Versuch ergab 94,6 Proz. KJ mit unterschwefligsaurem Natron und 104,65 Proz. durch Bestimmung des Eisenoxyduls.
5. Angewandt 0,22935 KJ, erhalten und auf KJ berechnet 0,22215 = 96,90 Proz. mit unterschwefligsaurem Natron und 0,2370 g KJ = 103,3 Proz. durch Titrierung des Eisenoxyduls.
6. 0,3 g KJ und 0,1 g KBr ergaben auf gleiche Weise behandelt 0,2918 g KJ = 97,27 Proz. durch unterschwefligsaures Natron bestimmt = A und 0,3111 g = 103,7 Proz. durch Eisenoxydul bestimmt = B.
7. 8. 9. 0,5 g KJ und 0,1 KBr gaben nach A bestimmt:
 0,491 g KJ = 98,22, und nach B 0,508 g KJ = 101,6 Proz.
 0,4915 „ „ = 98,31, „ „ „ 0,516 „ „ = 103,2 „
 0,4915 „ „ = 98,31.
10. 0,5875 g KJ gaben nach A 0,577 KJ = 98,21 Proz.

Bei diesen Versuchen war ein Kautschukstöpsel zum Verschluss der Flaschen verwendet worden, derselbe wurde mehr und mehr zerfressen und so war der Fehler leicht erklärlich. Im ganzen genommen wurden stets mehrere Prozente zu wenig KJ wieder erhalten nach der Methode mit unmittelbar vorgeschlagenem unterschwefligsauren Natron und zu viel bei der Berechnung aus dem erzeugten Eisenoxydul; jedenfalls waren herabgefallene Korkteile hierbei von Einfluss.

Um zu sehen, ob etwas Säure mit übergerissen werde, wurden 3 Versuche mit KBr allein vorgenommen, aber keine Zersetzung der vorgeschlagenen Titerflüssigkeit wahrgenommen. Hierbei wurde Eisenchlorid und Salzsäure bis zum schwachen Vorwalten zugefügt und der Luftstrom längere Zeit durchgeleitet.

Versuche mit paraffiniertem Kork.

Um nun die Fehlerquelle der Kork- und Kautschuksubstanz wenigstens zu verkleinern, wurde ein Holzkork mit Paraffin vollständig getränkt und dann zum Verschluss des Kochkolbens verwendet, gleichzeitig wurden verschiedene Versuche unter Zusatz von KBr ausgeführt, jedoch niemals ein Einfluss desselben auf die Jodbestimmung beobachtet.

Versuche mit Luftstrom.

I. 0,685 g KJ ergaben in der vorgeschlagenen Natriumthiosulfatlösung durch Rücktitrieren der noch unzersetzten Lösung 0,687 g KJ = 100,3 Proz.

II. 0,742 g KJ ergaben ebenso 0,743 g = 100,13 Proz.

III. 0,3885 " " " " 0,388 " = 100 "

IV. 0,352 " " " " 0,3523 " = 100,8 "

V. 0,280 " " " " 0,280 " = 100 "

Weitere Versuche ohne Luftstrom, unmittelbar durch Kochen der Flüssigkeit bewirkt, ergaben in derselben oder fast noch kürzeren Zeit:

VI. 0,2325 g KJ ergaben 0,2326 g durch Titrieren.

VII. 0,2410 " " " 0,2409 " " "

Bei VI. und VII. wurde auch wieder das Eisenoxydul ermittelt, welches sich im Destillationsrückstande gebildet hat, und daraus berechnet bei VI. 102,8, bei VII. 103,2 Proz. KJ, demnach stets etwas mehr.

Die Methode der Bestimmung von J bei Gegenwart von Br und Cl in der Form der Jodide etc. mittels Eisenchlorid und sofortiger Destillation in vorgeschlagenes Natriumdithionat ergibt nach diesen Versuchen höchst genaue Scheidung des Jods, nur muß, wie auch schon früher bekannt, der Einfluß des Korkes vermieden werden, entweder durch Paraffinieren oder durch Anwendung geschliffener Glasstöpsel.

Chemische Untersuchung des Wassers der neuen (Ottilien-) Quelle in Suhl in Thüringen.

Von E. Reichardt.

In Bd. 214, p. 252 u. f., dieser Zeitschrift habe ich die im Jahre 1878 von mir untersuchte Salzquelle in Suhl beschrieben und die Ergebnisse der chemischen Untersuchung besprochen. Suhl ist schon von Alters her bekannt als Salz liefernder Ort, da durch Abdampfen der Soolquelle Kochsalz ausgeschieden wurde, erst in neuerer Zeit wurde man jedoch auf die heilkräftige Wirkung aufmerksam und untersuchte schon früher Sonnenschein das Wasser, später ich. Die Analysen stimmen sehr gut überein und ergeben, daß hier ein so hoher Gehalt von Chlorcalcium vorliegt, stärker als denselben die Elisenquelle in Kreuznach