Beiträge zur Titrierung von Zinn mit Ferrichlorid.

Von

L. Smith.

Unter den für die titrimetrische Bestimmung des Zinns vorgeschlagenen Methoden kommen im wesentlichen zwei in Betracht, einerseits die mit Jodlösung und andererseits die durch Ferrichlorid¹⁾ nach vorheriger Reduktion zu Stannosalz. Neuerdings ist auch die Oxydation mit Bromatlösung²⁾ in Vorschlag gebracht worden.

Wenn es darauf ankommt, schnell eine Reihe von Bestimmungen auszuführen, bei denen es nicht auf die äusserste Genauigkeit ankommt, verdient die Ferrichloridmethode unbedingt den Vorzug, weil bei ihr die Titration unmittelbar in der durch Reduktion erhaltenen siedend heissen Lösung erfolgt.

Über diese Titrationsmethoden existiert eine ausgedehnte Literatur, in der namentlich darauf hingewiesen wird, dass einerseits in der unvollständigen Reduktion, andererseits in der Einwirkung der Luft Fehlerquellen liegen, zu deren Vermeidung mehr oder weniger komplizierte Ausführungsformen angegeben worden sind. Von neueren Vorschlägen sei ausser dem Bromatverfahren²⁾ namentlich eine von O. Meister³⁾ herrührende Modifikation des Ferrichloridverfahrens erwähnt, die nicht anderweit veröffentlicht, sondern nur auf Grund einer brieflichen Mitteilung des Verfassers in dem Treadwellschen Buche mitgeteilt ist.

Nach Meister verfährt man wie folgt: Zu 25 *ccm* Lösung, die etwa 1,5 *g* Zinn und 7,5 *ccm* konz. Salzsäure enthalten und sich in einem schräge gestellten Kolben von 200 *ccm* Inhalt befinden, setzt man 0,3 *g* Aluminiumgries und nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung 20 *g* konz. Salzsäure. In den Kolbenhals wird ein Trichter gesetzt, wonach zum Sieden erhitzt wird. Nach erfolgter Lösung des Zinnes und Nachspülung des Trichters mit heissem Wasser lässt man die Eisenchloridlösung in die kochende Lösung einfliessen.

Das Ende der Titration ist an dem Eintreten eines grüngelben Farbentons leicht zu erkennen. Ist die Menge des gebildeten Ferrochlorids zu gross, also die Grünfärbung zu stark, um den Umschlag sicher feststellen zu können, so führt man einen zweiten Versuch aus,

¹⁾ Siehe z. B. Hallet, Journ. Soc. Chem. Ind. 35, 1087 (1916.)

²⁾ Boller, Diss. Zürich 1915.

³⁾ Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie. 7. Auflage, II, 601 (1917).

bei welchem man statt des grössten Teils der Ferrichloridlösung eine Kaliumchloratlösung von bekanntem Gehalt zufließen lässt, und titriert dann mit Ferrichloridlösung zu Ende. Die Summe des Verbrauchs an Kaliumchlorat und Ferrichlorid gibt ein Maß für den Zinngehalt.

Treadwell hat die Methode für Mengen von 1—1,5 g Zinn nachprüfen lassen und ihre Richtigkeit bestätigt gefunden.

Nach der Beschreibung der Meisterschen Methode schien es mir nötig, die zur Anwendung kommende Menge freier Säure der zu bestimmenden Zinnmenge anzupassen. In der Tat erhält man selbst bei 0,01 g Zinn richtige Werte, wenn man gleichzeitig mit der Zinnmenge auch die Säuremenge (bis zu einer gewissen Grenze) vermindert. Die Aluminiummenge wird zweckmäßig nicht unter 0,1 g herabgesetzt. Herr Fil. kand. H. Nilsson hat im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Versuchsbedingungen in dieser Hinsicht zu studieren.

Tabelle I zeigt die kleinsten Mengen von Säure und Aluminium, die zur Anwendung kamen.

Die verbrauchten Mengen (etwa 0,05 molarer) Ferrichloridlösung (1 ccm = 0,002988 g Zinn) sind für den Umschlag um 0,04 ccm vermindert.

Tabelle I¹⁾.

g Sn	g Al-Gries	g konz. Salzsäure	ccm 0,05 mol. FeCl ₃	g Sn gef.	Fehler ‰
0,0076	0,150	5	2,60	0,0078	+ 3
0,0414	0,150	10	13,38	0,040	— 1
0,0207	0,150	7,5	6,93	0,0207	0
0,0109	0,150	7,5	3,65	0,0109	0

Auch beim Innehalten der von Meister für 1 g Zinn angegebenen absoluten Säure- und Aluminiummengen erhielt ich mit 0,1 g ziemlich genau richtige Werte (etwa 1 ‰ zu niedrig). Das Zinn war als Chlorid anwesend.

Tabelle II.

g Sn	g Al Gries	g konz. Salzsäure	ccm 0,1 mol. FeCl ₃	g Sn gef.	Fehler ‰
0,1000	0,3	30	16,67	0,0992	— 0,8
0,1000	0,3	30	16,64	0,0990	— 1,0
0,1000	0,3	30	16,70	0,0994	— 0,6

¹⁾ Totalmenge, wie oben angegeben, verteilt.

Hierbei wurde, um vollständige Reduktion zu erzielen, während der Ausfällung des Zinns $\frac{1}{4}$ Stunde lang beständig geschüttelt.

Die Methode von Meister ist jedoch in der angegebenen Ausführungsform mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da das Resultat bei der kleinen Aluminiummenge sowohl von der anfänglich vorhandenen, als auch von der später zugesetzten Salzsäuremenge abhängig ist. Das ist für Fälle, in denen unbekannte Zinnmengen in Lösungen mit wechselndem Säuregehalt zu bestimmen sind, von wesentlicher Bedeutung.

Ist die Menge der Salzsäure am Anfang zu gross, so löst sich das Aluminium zu schnell (noch ehe die Reduktion beendet ist), ist sie zu klein, so verläuft die Reduktion zu langsam und bleibt wiederum unvollständig. In beiden Fällen erhält man bei kleinen Zinnmengen zu niedrige Werte. Tabelle III und IV lassen diese Verhältnisse erkennen.

Bei diesen Versuchen wurde 0,1 g Zinn als Chlorid in 20 ccm Lösung, die 1,5 ccm konzentrierte Salzsäure enthielten, unter häufigem Umschütteln mit Aluminium reduziert. Sodann wurde in den Fällen A 25 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt, zum Sieden erhitzt und dann titriert. Bei den Versuchen B wurde erst zum Sieden erhitzt, dann 25 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und sofort titriert. Die Zeitdauer der Reduktion betrug bei Tabelle III $\frac{1}{2}$ Stunde, bei Tabelle IV $\frac{1}{4}$ Stunde.

Tabelle III.
(0,5 mol. Eisenchlorid.)

Serie	g Sn	g Al	ccm FeCl ₃ ¹⁾	g Sn gef.	Fehler %
A	0,1000	0,1	3,26	0,0970	— 3,0
	0,1000	0,1	3,05	0,097	— 9,3
	0,1000	0,1	2,76	0,0821	— 17,9
B	0,1000	0,1	3,35	0,0997	— 0,3
	0,1000	0,1	3,4	0,0994	— 0,6
	0,1000	0,1	3,8	0,1006	+ 0,6

¹⁾ Die Proben sind mit Vergleichslösung gemacht (siehe unten) und die zur Erzeugung des Farbumschlags nötige Menge in Abzug gebracht.

Tabelle IV.
(0,1 mol. Eisenchlorid.)

Serie	g Sn	g Al	ccm FeCl ₃	g Sn gef.	Fehler %
A	0,1000	0,3	15,16	0,0902	— 9,8
	0,1000	0,3	9,63	0,0573	— 42,7
	0,1000	0,3	9,50	0,0565	— 43,5
B	0,1000	0,3	16,72	0,0995	— 0,5
	0,1000	0,3	16,71	0,0994	— 0,6
	0,1000	0,3	16,74	0,0996	— 0,4

Nach A sind die Resultate vollständig unzuverlässig, nach B genügend richtig. Wie ist es nun möglich, dass diese kleine Verschiedenheit in der Behandlungsweise von so ausschlaggebender Bedeutung sein kann? In beiden Fällen tritt äusserst schnell Lösung ein. Es ist, glaube ich, nur eine Erklärung möglich. Während in A das Gesamtmetall sich löst, ehe die Lösung siedet¹⁾, ist in B auch in der Siedehitze noch Metall anwesend, wodurch die Austreibung des Sauerstoffs und die schliessliche Reduktion in der Siedehitze stattfinden können. Möglicherweise steht dieser Umstand andererseits damit in Zusammenhang, dass in B einmal gelöstes Zinn in der Siedehitze wiederum gefällt wird. Das in der Wärme gefällte Zinn scheint nun viel schwerlöslicher zu sein als dasjenige, welches in der Kälte fällt, wie ich mehrmals konstatieren konnte.

Man wird demnach richtige Werte erhalten, wenn man so verfährt, dass in der Siedehitze noch Metall anwesend ist. Arbeitet man nach Meister, vermindert aber bei kleiner Zinnmenge die Säuremenge entsprechend (Tab. I), so ist diese Bedingung ebenfalls erfüllt.

Ändert man die Methode entsprechend den Versuchen B (in Tabelle III und IV) ab, dann ist weder die Menge der anfänglich vorhandenen, noch die der später zugesetzten Säure von so grosser Bedeutung, doch darf letztere nicht zu klein sein (siehe unten).

Eine andere Beschreibung der Eisenchloridmethode rührt von Hallet²⁾ her. Sie scheint gewissermassen an derselben Unsicherheit

¹⁾ Alle Zinnlösungen wurden unter Zusatz von einem Tropfen verdünnter Platinchloridlösung auf 250 ccm Lösung bereitet.

²⁾ a. a. O.

zu leiden, wie diejenige von Meister, bietet aber mehrere Vorteile, so z. B., wenn die vorliegende Lösung unbekannte Säuremengen enthält. Man neutralisiert die Flüssigkeit mit Zink und dekantiert die Lösung nach vollständiger Fällung ab. Dann werden 180 *ccm* konz. Salzsäure hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. «The flask is fitted with a rubber stopper and Bunsen valve to prevent the backflow of air into the flask. A small piece of zinc is added to keep a reducing atmosphere in flask until the liquid clears and boils.»

Ich habe keine Versuche mit so grossen Säuremengen gemacht, aber es ist aus den obenstehenden Versuchen zu schliessen, dass hier auch bei kleinen Mengen Verluste entstehen können, wenn nämlich der in der Siedehitze zugefügte Zinkstreifen nicht gross genug ist, um eine vollkommene Austreibung der Luft zu bewirken, bezw. ein erneutes Fällen von Zinn zu veranlassen, so dass während einiger Minuten die Lösung durch den entwickelten Wasserstoff durchgerührt wird. Es ist recht interessant, dass in der Originalbeschreibung von Mène [Journ. f. prakt. Chem. 51, 163 (1850)] erwähnt ist, dass er mit so grossen Salzsäuremengen gearbeitet hat, dass metallisches Zinn niemals in der Lösung auftritt.

Bei meinen eigenen Versuchen, die ich bereits vor Kenntnis der Meisterschen Methode ausführte, bin ich nach manchen Abänderungen schliesslich bei folgender Arbeitsweise stehengeblieben: Die chlorwasserstoffsäure Zinnlösung [nicht über 50 *ccm*¹⁾] wird nebst einigen porösen Siedesteinen in einen schräg stehenden langhalsigen Kjeldahlkolben von 200—300 *ccm* gebracht, in dessen Halse ein Trichter mit ausgezogenem Ausflussrohr sitzt und der mit einer seitlichen Öffnung versehen ist [etwa wie ein Tropfenfänger bei Destillationen²⁾]. Für Mengen bis zu 1 *g* Zinn benutze ich etwa 5 *g* Zink (siehe jedoch unten) in Streifen, von welchen die Hälfte in der Kälte zugesetzt wird. Wenn nötig, fügt man etwas Säure zu (damit z. B. keine Fällungen eintreten). Nach einigem Stehen³⁾ unter Umschütteln (5—10 Minuten) wird zum Sieden erhitzt und etwa 5 Minuten gekocht wobei ungelöstes Metall anwesend sein soll. Hierauf wird weiteres Zink zugefügt³⁾ und

¹⁾ Wenn ein grösseres Volumen vorliegt, verfährt man wohl am besten nach Hallet.

²⁾ Diese an sich ja naheliegende Versuchsanordnung, welche etwa dieselbe wie die von Meister ist, habe ich unabhängig von ihm benutzt.

³⁾ Dies ist nicht durchaus notwendig; diese Arbeitsweise ist, glaube ich, beinahe zu sicher, doch ist dies bei Serientitrierungen mit wechselnden Zinnmengen als ein Vorteil zu bezeichnen.

dann Säure, zweckmäßig in zwei Portionen, zugesetzt, wovon die erste das Zink, die zweite das Zinn lösen soll. Das Kochen soll, wenn möglich, nicht oder nur sehr kurze Zeit unterbrochen werden. Die Säuremenge soll so gross sein, dass das Lösen des Zinks nicht zu schnell und nicht zu langsam eintritt; 30—50 *ccm* konz. Säure ist gewöhnlich hinreichend, um ein Lösen während 2—10 Minuten zu bewirken.

Es ist nicht notwendig die Zinkmenge zu verteilen, aber es ist vorteilhaft in den Fällen, wo andernfalls zu rasche Lösung eintreten könnte, also bei kleinen Zinnmengen und stark sauren Lösungen. Das in der Wärme ausgefällte Metall ist, wie erwähnt, schwerlöslicher als das in der Kälte gefällte. Man kann sehr gut weniger Zink benutzen (siehe unten), wenn die Lösung nicht zu sauer ist und keine grossen Zinnmengen reduziert werden sollen.

Nach beendigter Lösung spült man zweckmäßig nach Meister den Trichter mit heissem ausgekochtem Wasser ab, wobei man Sorge trägt, dass das Kochen nicht unterbrochen wird. Ohne den Kolben von der Flamme zu nehmen, stellt man denselben aufrecht und lässt nun die Eisenchloridlösung ohne Umschwenken hinzutropfeln. Ich halte dies Unterlassen des Umschwenkens für zweckmäßig, weil die Gefahr des Luftzutritts dadurch am besten vermieden wird. Beim Umschwenken wird leicht zu stark abgekühlt.

Wenn man mit verdünnteren Eisenchloridlösungen arbeitet (0,1 molar oder schwächer), ist der Gebrauch einer Vergleichslösung zu empfehlen (ein oder zwei Tropfen der Titrierflüssigkeit nebst Zink in warmer Salzsäure von etwa derselben Konzentration wie in der Probe). Man bringt die hierbei zum Umschlag nötige Menge von dem Ferrichloridverbrauch der eigentlichen Titration in Abzug. Bis zu Zinnmengen von 1 *g* oder noch mehr ist die grüne Farbe des gebildeten Ferrosalzes von keiner Bedeutung und die Benutzung von Kaliumchlorat unter Benutzung der Titration mit Ferrichlorid nur eine Komplikation, welche die Unsicherheit vermehrt.}

Den Titer der Maßflüssigkeit bei Zinntitrierung nach den verschiedenen Methoden stellt man im allgemeinen empirisch «auf die Art der Reduktion ein, indem man in gleicher Weise chemisch reines Zinn löst und titriert»¹⁾. Dies gilt allgemein. Zwar werden dadurch die Mängel der Methoden

¹⁾ E. Victor, Chem. Ztg. 29, 179 (1905).

verborgen, aber das Verfahren enthält doch eine gewisse Unsicherheit. Meister schlägt vor, die Titerstellung durch Vergleich des oxydierenden Vermögens von Eisenchlorid- und Kaliumchloratlösungen (durch Einwägung bereitet) zu machen, was wohl etwas vorteilhafter als die vorige Methode ist. Am einfachsten ist wohl (was hier auch geschah), die Eisenlösung durch Einwägen (von Blumendraht) zu bereiten und nach Fresenius mit Kaliumchlorat zu oxydieren¹⁾. Da die Methode Meisters auch mit durch Einwägung gestellter Eisenchloridlösung richtige Werte gibt, müssen hier die auf beide Arten erhaltenen Molaritäten dieselben sein²⁾.

Mancherseits (so z. B. von Meister) ist Aluminium als Reduktionsmittel vorgeschlagen. Dieses Metall ist wohl deshalb vorteilhaft, weil man kleinere Mengen benutzen kann, aber es bewirkt ein lästiges Schäumen und die erhaltenen Lösungen werden oft nicht klar, wodurch die Beobachtung des Umschlages erschwert wird. Die Reduktion mit Zink ist vollständig.

Ich habe irgendwo die Angabe gefunden, dass die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür nur beim Tageslicht vollständig verläuft. Da die untenstehenden Versuche abends bei Auerlicht gemacht wurden und gute Resultate gaben, ist diese Angabe nicht zutreffend.

Bei Titrierungen in der Kälte, z. B. mit Bromat³⁾, mit Permanganat und Bichromat⁴⁾, spielt der Sauerstoffgehalt der Lösungen eine Rolle, und nach Löwenthal hängt die Oxydationsgeschwindigkeit des Zinnchlorürs durch gelösten Sauerstoff von der Säurekonzentration der Probe und von gewissen gelösten Salzen (Katalysatoren: Eisenchlorid und Kupfersulfat sind negativ katalytisch) ab. Hier wurden mit 0,5 mol. Lösung und 0,1 mol. (durch Verdünnung der vorigen mit gew. dest. Wasser bereitet) gleich gute Werte erhalten (siehe Tab. III und V).

Alle hier gemachten Versuche sind mit Lösungen gemacht, die nur Zinn als Schwermetall enthielten. Bei Anwesenheit anderer Metalle soll die Jodtitrierung von allgemeinerer Verwendbarkeit sein.

Nachstehend führe ich einige Beispiele der nach meiner Arbeitsweise erhaltenen Resultate an. Die Zinnlösung war vom Beginn an sehr wenig sauer (2 g Zink, 30 ccm konz. Säure, Zinn 4-wertig).

¹⁾ Zenghelis, dessen Methode keinen praktischen Wert hat, stellt auch die Eisenlösung durch Einwägen.

²⁾ Herr H. Nilsson hat dies durch besondere Versuche bestätigt.

³⁾ Boller, a. a. O.

⁴⁾ Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. 76, 484 (1859).

Tabelle V.
(0,1-mol. FeCl_3 .)

Nr.	g Zinn ¹⁾	ccm FeCl_3	g Zinn gef.	Fehler %
1	0,1000	16,65	0,0991	− 0,9
2	0,1	16,92	0,1006	+ 0,6
3	0,1	16,80	0,1000	± 0,0
4	0,1	16,83	0,1001	+ 0,1
5	0,1	16,78	0,0998	− 0,2
6	0,1	16,82	0,1001	+ 0,1
7	0,1	16,74	0,0996	− 0,4
8	0,1	16,78	0,0998	− 0,2
9	0,1	16,82	0,1001	+ 0,1

Mittel: 0,0999 g Zinn.

Schliesslich führe ich hier noch einige Versuche mit 0,01 g an, die unter etwas abweichenden Bedingungen ausgeführt wurden. Die Resultate sind genügend genau:

I. ²⁾: 10 ccm Zinnlösung (= 0,01 g als Chlorid), mit 3 g Zink und 9 ccm konz. Säure versetzt; nach 10 Minuten wurde erwärmt; in der Siedehitze noch 2 g Zink und 25 ccm Säure zugesetzt. Lösungszeit 2 Minuten ³⁾. Titrierung mit 0,05 mol. Eisenchloridlösung und Vergleichsprobe.

Gefunden: 0,01023; 0,01023; 0,01014 g Zinn.

II.: 10 ccm Zinnlösung, 5 g Zink, 15 ccm Säure. Reduktionszeit 10 Minuten. In der Siedehitze in den zwei ersten Versuchen 25 ccm Säure (momentane Lösung), in dem letzten 15 ccm (Lösungszeit 1 Minute).

Gefunden: 0,00976; 0,00979; 0,01032 g Zinn.

Die Verschiedenheit zwischen dem letzten Versuche und den übrigen liegt wohl ausserhalb der Versuchsfehler.

III.: 10 ccm Zinnlösung, 5 g Zink + 25 ccm Säure. Unmittelbare Erwärmung. Zeit für Lösung 7 Minuten.

Gefunden: 0,00994 g Zinn.

Lund, Dezember 1920.

¹⁾ Chem. rein von Kahlbaum.

²⁾ Diese Versuche wurden während meiner Krankheit von Herrn L. Reydberg ausgeführt, wofür ich ihm bestens danke.

³⁾ Man muss sich erinnern, dass das gefällte Zinn eine Spur Platin enthält (vgl. Bemerkung oben), welches natürlich die Lösungsgeschwindigkeit etwas beeinflusst.