

der Angabe Fahlberg's jedoch findet Robert W. Mahon *), dass mit dem Zink zugleich das Mangan als Manganferrocyanür ausfällt.

Was nun das Verhalten des Mangans in ammoniakalisch-weinsaurer Lösung zu Ferrocyankalium anbelangt, so habe ich ebenfalls schon an dieser Stelle **) mitgetheilt, dass dasselbe als Manganferrocyanür abgeschieden wird.

Die Donath-Hattensaur'sche Methode gibt deshalb, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan, zu hohe Resultate, weshalb sie für viele Fälle unbrauchbar sein dürfte.

Esch a. d. Elz, den 8. April 1890.

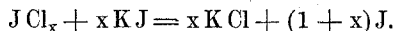
Zur Bestimmung des Jods in seinen Verbindungen.

Von

W. Stortenbeker.

Im Folgenden theile ich einige Erfahrungen über die Bestimmung des Jods mit, welche ich in französischer Sprache bereits grossentheils veröffentlicht habe. ***) Veranlassung zu denselben gab eine Arbeit über die Chlorjodverbindungen, †) welche mich nöthigte viele Analysen zu machen. Die älteren Autoren bewirkten die Trennung meistens durch Reduction des Chlorjods zu einem Gemisch von Chlor- und Jodwasserstoffsäure und Bestimmung dieser Säuren in Form von Silbersalzen. Ich habe es vorgezogen, eine abgewogene Quantität des Chlorjods mit einem Ueberschuss von Jodkaliumlösung zu zersetzen, was auch H. Bornemann ††) angibt. Mit Hülfe dieser Reaction konnte ich zwei Bestimmungen machen:

1. Das freigewordene Jod mittelst Hyposulfitlösung titiren. Die gefundene Menge entspricht in diesem Fall der des Chlors und des Jods zusammen:



*) Diese Zeitschrift **22**, 246.

) Diese Zeitschrift **25, 519. Ich bin augenblicklich mit dem Studium der Reaction beschäftigt und gedenke nächstens eine weitere Mittheilung darüber zu veröffentlichen.

***) Rec. trav. chim. d. Pays-Bas T. VII, p. 141.

†) Ebendasselbst p. 152; auch Zeitschr. f. Phys. Chemie III, p. 11.

††) Ann. Ch. Pharm. 189, p. 183.

Sei nun P Gramm das Gewicht der Probe und Q die Zahl, welche angibt, wie viel Grammatome Jod freigeworden sind, so ist:

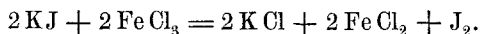
$$\frac{P}{126,5 + 35,4x} = y \text{ Grammmoleküle } JCl_x \text{ zersetzt}$$

$$y(1 + x) = Q$$

daraus: $Q(126,5 + 35,4x) = P(1 + x)$

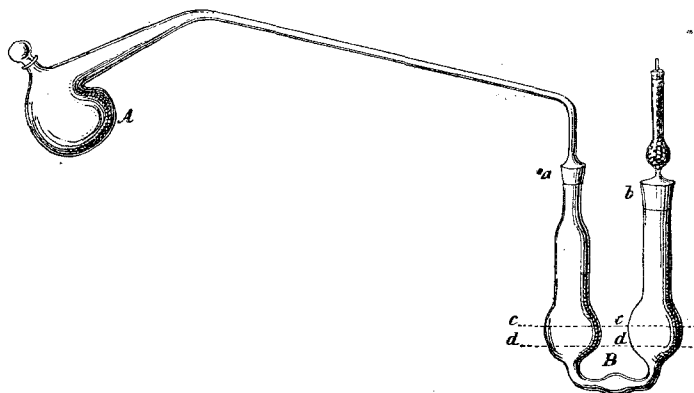
und: $x = \frac{P - 126,5 Q}{35,4 Q - P} = \frac{\frac{P}{Q} - 126,5}{35,4 - \frac{P}{Q}}$

2. Das entstandene Chlorür vom Jodür nach bekannten Methoden trennen. Ich habe dazu die sogenannte Methode Duflos*) gewählt, welche in der Destillation des Gemisches mit einer oxydirenden Substanz besteht, wodurch das Jod in Freiheit gesetzt wird und die Chlorverbindungen zurückbleiben:



Dieselbe Methode ist in der jüngsten Zeit von H. Topf in seinen ausgedehnten »jodometrischen Studien«**) bearbeitet worden. Ich kann die Angaben Topf's durchaus bestätigen und habe mich, ebenso wie dieser, zuerst bemüht einen Destillirapparat ohne Kork- und Kautschukverbindungen zu construiren. Derselbe ist in Fig. 22 abgebildet.

Fig. 22.



Die Retorte A hat eine Capacität von 0,25 l und ist mit einer Röhre von 40 cm Länge verbunden, welche als Luftkühler dient. Diese

*) Fresenius, Anl. z. quant. Anal. Bd. I, S. 485. Vergebens habe ich dieselbe in den Publicationen von Duflos selbst gesucht.

**) Diese Zeitschrift 26, 277.

Röhre hängt durch den angefeuchteten Schliff a zusammen mit einer U-Röhre, welche bis zu dd Jodkaliumlösung enthält und bis zu cc in eine Wasserwanne eingesenkt wird. Das Röhrchen b ist mit durch Jodkaliumlösung befeuchteten Glasperlen beschickt.*) Ein Vortheil dieser Construction liegt darin, dass man kein fremdes Gas bedarf, die letzten Spuren von Jod auszutreiben: die Wasserdämpfe genügen vollständig.

Bei der Destillation des erhaltenen Gemisches mit Ferrilösung bekommt man alles Jod, wäre es anfangs gebunden oder nicht, in den freien Zustand. Ein Theil dieses Jods stammt aus dem Chlorjod, der Rest aber aus dem zugesetzten Jodkalium. Ist der letztere Theil bekannt, so kann man den ersteren leicht finden; dazu ist es aber nothwendig, für die Zersetzung eine Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt und ein bestimmtes Volum derselben anzuwenden.

Sei nun die Zahl der Gramm-Moleküle Jodkalium, welche in dieser Weise zugesetzt werden: a; seien weiter: R die Zahlen der erhaltenen Grammatome Jod und y die der zersetzten Gramm-moleküle JCl_x , so ist:

$$\frac{P}{126,5 + 35,4x} = y \quad (R - a) = y$$

$$x = \frac{P - 126,5(R - a)}{35,4(R - a)} = \frac{\frac{P}{R - a} - 126,5}{35,4}.$$

Zur Ausführung der beiden Analysen goss ich die Chlorjodprobe (0,3 — 0,5 g) in ein Wägegläschen, worin sich 10 cc einer bekannten Jodkaliumlösung (mittelst Ferrilösung bestimmt und ungefähr 150 g im Liter enthaltend) befanden, und fand P durch zwei Wägungen. Die erhaltene Jodlösung wurde zu 100 cc verdünnt, ein Theil direct titirt, ein anderer in die Retorte des Destillirapparats gebracht. Den letztgenannten Theil vermischte ich mit 10 cc einer Ferrilösung von der Zusammensetzung:

100 g Ferrihydroxyd, aufgelöst in 200 g Schwefelsäure und verdünnt zu einem Liter oder: 120 g Ferrichlorid und 150 g Salzsäure, verdünnt zu einem Liter.

und mit Wasser zu einem Volum von 100—150 cc, versetzte die erhaltene Lösung mit etwas Talkpulver, um das Stossen zu vermeiden und destillirte zuerst langsam, dann schneller.

*) Der Glasverschluss bei b kann ohne merklichen Fehler durch einen durchbohrten Kautschukstopfen ersetzt werden, weil diese Stelle nur von der ausgetriebenen Luft berührt wird. Der Apparat wird dadurch bedeutend einfacher.

Oeffters habe ich auch x aus den Titrationen berechnet:

$y(1 + x) = Q$ und $(R - a) = y$, also $x = \frac{Q}{R - a} - 1$
 zumal wenn P nicht direct bestimmt werden konnte.

Beleganalysen.

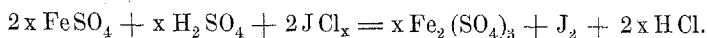
1. 0,4851 g Jod wurden mit 20 cc starkem Chlorwasser vermischt, mit 20 cc Jodkaliumlösung (0,896 Gramm-Moleküle im Liter enthaltend) versetzt und zu 100 cc verdünnt. 25 cc ergaben bei der Destillation: 0,12163 g Jod, ausser demjenigen des Jodkaliums. Also gefunden: $4 \times 0,12163 = 0,4865$ g Jod. Differenz 1,4 mg.

Analysen von JCl_x :

P mg	Q mg At	R - a mg At	x berechnet aus der Formel		
			$\frac{P - 126,5 Q}{35,4 Q - P}$ (1. Methode)	$\frac{P - 126,5 (R - a)}{35,4 (R - a)}$ (2. Methode)	$\frac{Q}{R - a} - 1$ (Combinirt)
2. 726,2	8,152	4,847	0,697	0,659	0,682
3. 665,2	7,819	4,254	0,834	0,843	0,838

Die Uebereinstimmung war, wenn $x = 1$, meistens befriedigend; bei steigendem x jedoch nahm dieselbe fortwährend ab, weil die Resultate durch zu grosse Fehlerquellen, am meisten durch die Gehaltsbestimmung der starken Jodkaliumlösung, getrübt wurden und weil x in erhöhtem Maasse von den entstandenen Fehlern beeinflusst wird. Darum habe ich später noch die folgende Methode angewandt:

Wenn man Chlorjod zu einer angesäuerten Ferrolösung setzt, könnte man erwarten, dass sich alles Jod abscheiden und bei der Destillation gewinnen lassen würde:



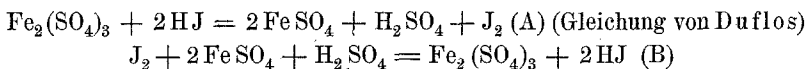
Dazu wurden zuerst abgewogene Mengen von reinem Jod mit Chlorwasser geschüttelt und mit einer Ferrolösung (enth. 20 g $\text{FeSO}_4 + 7$ aq. und 10 g H_2SO_4 auf 100 cc Wasser) destillirt:

	Abgewogen. Jod	Chlorwasser	Ferrolösung	Ferrilösung	Gef. Jod	Verlust
1.	0,4054 g	50 cc	10 cc		0,400 g	0,0054 g
2.	0,7227 „	20 „	10 „		0,7122 „	0,0105 „
3.	0,1719 „	10 „	10 „		0,1529 „	0,0190 „
4.	0,3444 „	30 „	10 „	5 cc	0,3393 „	0,0051 „

Die Uebereinstimmung war also wenig ermunternd und schien in erster Linie von dem Uebermaass an Ferrolösung abhängig zu sein. Um diese Abhängigkeit näher zu beleuchten, habe ich reines Jod mit Ferrolösung erhitzt und in dem Destillate wieder das Jod bestimmt. In den meisten Fällen fand ich einen ansehnlichen Verlust, der aber fast ganz wiedergewonnen werden konnte durch erneuerte Destillation mit Ferrilösung. (Zusammensetzung siehe oben.)

	Abgewogenes Jod	Ferrolösung	Ferrilösung	Gefundenes Jod
1.	0,3073 g	10 cc	10 cc 10 "	0,2654 g = 86,36 % 0,0353 " = 11,49 " 0 " = 0 " Zus. 0,3007 g = 97,85 %
2.	0,2914 g	0,5g Klavierdraht*) u. 2g Schwefelsäure		0,2288 g = 78,52 %
3.	0,3562 g	1 g Klavierdraht u. 4g Schwefelsäure	20 cc 20 "	0,2502 g = 70,24 % 0,0984 " = 27,63 " 0 " = 0 " Zus. 0,3486 g = 97,87 %
4.	0,5144 g	10 cc	20 cc	0,511 g = 99,3 %

Die Erklärung dieser Erscheinung suchte ich in der Umkehrbarkeit der Reaction:



Es ist sehr leicht mittelst der gewöhnlichen Reagentien nachzuweisen, dass nach der Destillation von Jod mit Ferrosalzen wirklich HJ und Ferrisalz entstanden sind, die Gleichung von Duflos also umgekehrt werden kann. Auch qualitativ, durch Erhitzung der beiden Systeme in wässriger Lösung auf ungefähr 80°, lässt sich dasselbe zeigen. Ein einfaches Gleichgewicht im Sinne Berthollet's entsteht aber nicht, weil das freie Jod durch die Verdampfung vollständig vertrieben wird und doch die Wirkung in der Richtung (A) nicht ganz zu Ende geführt wird. Es hat nämlich die Verdünnung einen sehr

*) Bei den Versuchen 2 und 3 löste ich das Eisen in der Schwefelsäure, während ein Kohlensäurestrom durch den Apparat strich, setzte nach beendeter Auflösung das in einem Röhrchen abgewogene Jod zu und destillirte.

bestimmten Einfluss, der durch die folgenden Versuche (gleiches Verhältniss zwischen Jod und Ferrosalz, wechselnde Verdünnung) gezeigt wird:

	Eingewogenes Jod	Ferrolösung	Gesammtvolum	Gefundenes Jod	Verlust
1.	0,3204 g	10 cc	50 cc	0,2848 g	11,1 %
2.	0,3030 „	10 „	100 „	0,2592 „	14,4 „
3.	0,6068 „	20 „	100 „	0,5333 „	12,1 „
4.	1,5135 „	50 „	100 „	1,4117 „	6,7 „ *)

Beim Versuch (4) destillirte, nachdem die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen war, noch fortwährend ein wenig Jod über.

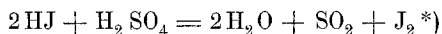
Das unter den beschriebenen Versuchsumständen entstehende Gleichgewicht ist also abhängig:

1. Vom Verhältniss zwischen Ferro- und Ferrisalz in der Lösung. Bei der gewöhnlich gebrauchten Verdünnung berechnet sich dieses Verhältniss zu ungefähr 1 Molecül Fe_2O_3 auf 40 Molecüle FeO (siehe Tabelle auf pag. 276). Neben einer solchen Lösung kann sowohl Jodwasserstoff, wie freies Jod bestehen; hat dieselbe jedoch eine andere Zusammensetzung, so wird eines von den beiden angegriffen. Setzt man also nach der Destillation von Jod mit Ferrosalz, Ferrilösung zu, so wird aller entstandene Jodwasserstoff wieder zersetzt, ausgenommen ein kleiner Theil, welcher der Flüssigkeit durch Verdampfung entzogen ist. (Siehe die Tabelle.)

2. Von der Verdünnung. Bei wachsender Verdünnung schreitet das oben genannte Verhältniss zwischen Ferro- und Ferrioxyd in der Richtung (B) vor (das heisst es entsteht mehr Ferrosalz), bei zunehmender Concentration in der Richtung (A). Dampft man also die in der Retorte zurückbleibende Lösung bis zur Trockne ein, so muss sich alles Jod allmählich entwickeln und die Wirkung im Sinne (A) sich vollziehen:

*) Man könnte meinen, dass bei steigender Concentration, also hauptsächlich bei der letzten Analyse, der Ueberschuss von Schwefelsäure die grössere Zersetzung des entstandenen Jodwasserstoffs herbeigeführt habe. Dass dem nicht so ist, habe ich gefunden durch Destillation von denselben Mengen HJ und H_2SO_4 zu 100 cc verdünnt, wie bei der Analyse (4) entstanden oder zugesetzt sind: ich erhielt nur Spuren von Jod. Auch bei der doppelten Menge Jodwasserstoff ergab sich dasselbe Resultat.

Die beschriebene Reaction scheint mir analog der bekannten:



welche ebenso umkehrbar und von der Verdünnung abhängig ist, nur mit dem Unterschied, dass der zuletzt genannte Einfluss deutlicher ausgesprochen ist.

Die Bestimmung des Chlorjods ist also auf dem angegebenen Wege nur möglich, wenn mit einem Gemisch von Ferro- und Ferrilösung destillirt wird.

Sie geschah meistens folgendermaassen: Ich tarirte ein Wäagegläschen mit 10 cc Ferrolösung, fügte die Chlorjodprobe hinzu und wog wieder. Es entstand dann ein Niederschlag von Jod, welcher durch Decantiren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und auf dieselbe Weise ausgewaschen wurde, bis jede Spur von Eisen daraus verschwunden war. Sämmtliche Flüssigkeiten brachte ich in die Retorte meines Apparats, fügte 20 cc Ferrilösung hinzu und destillirte; alles erhaltene Jod wurde mittelst Hyposulfits bestimmt. Sei auf diese Weise gefunden in einem Gewicht P g an JCl_x S Grammatome Jod, so ist:

$$(126,5 + 35,4 x) S = P$$

$$\frac{P}{S} - 126,5$$

$$x = \frac{\quad}{35,4}.$$

Man kann ebenfalls das Chlorür mit Wasser zersetzen, decantiren und mit Ferro-Ferrilösung destilliren. Die Resultate sind dieselben.

Belege:

1. 0,3080 g Jod wurden mit 30 cc starkem Chlorwasser gemischt und destillirt wie oben. Gefunden 0,3055 g.

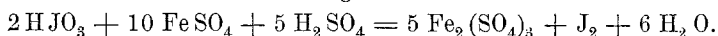
2. 0,2862 g auf dieselbe Weise behandelt. Gefunden 0,2863 g.

*) Ich meine die Umkehrbarkeit dieser Reaction aufrecht halten zu dürfen, auch in Rücksicht auf die Untersuchungen von H. Volhard. (Ann. Ch. **242**, 93); denn die Thatsachen, dass starke Schwefelsäure aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit setzt, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, und dass schweflige Säure und Jodlösung (im Ueberschuss angewandt) sich zu Jodwasserstoff und Schwefelsäure umsetzen, sind dabei unerschüttert geblieben.

Analysen von JCl_x (derselben Flüssigkeit entnommen):

	P in mg	Q in mg At*)	S in mg At	x berechnet aus	
				$\frac{P - 126,5 Q}{35,4 Q - P}$ (1. Methode)	$\frac{P}{S} - 126,5$ $\frac{35,4}{(3. Methode)}$
3.	303,2		1,677	1,535	
	265,5	3,732			1,549
	98,5	1,222		1,015	
4.	499,2		3,092		1,015
	612	7,567		1,003	

Dasselbe Princip: Destilliren der Jodverbindung einer oxydirenden Substanz mit Ferrolösung, um das Jod daraus zu gewinnen, kann auch angewandt werden zur Bestimmung der Jodsäure:



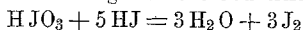
Beleganalysen.

	Angewandte Jodsäure	Destillirt mit:	Gef. Jodsäure	Differenz
1.	0,2614 g **)	2,5 g $\text{FeSO}_4 + 7$ aq.	0,2599 g	— 0,0015 g
2.	0,3490 „	3,5 „ „	0,3482 „	— 0,0008 „
3.	0,2060 „	0,5 „ Klavierdraht und 2 g Schwefelsäure	0,2048 „	— 0,0012 „
4.	0,1875 „	10 g ($\text{FeSO}_4 + 7$ aq.) + 5 g H_2SO_4 Zweite Destillation nach Zusatz von Ferrilösung	0,1558 „ $\frac{0,0319 \text{ „}}{0,1877 \text{ g}}$	 + 0,0002 „

In der Analyse 4 hat der Ueberschuss des Ferrosalzes 17 % der angewandten Jodsäure zurückgehalten. Man darf also das berechnete Gewicht der Ferroverbindung nicht zu weit überschreiten. Umgekehrt

*) Ueber die Bedeutung von Q siehe oben.

**) Um den Gehalt der Jodsäurelösungen zu bestimmen, habe ich ein gleiches Volum, wie das zur Destillation gebrauchte, mit angesäuerter Jodkaliumlösung zersetzt und das freigewordene Jod titirt:



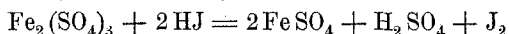
könnte man versuchen, auf die Destillation von oxydirbaren Substanzen, wie Ferrosalze, Oxalsäure etc. mit einem Ueberschuss von Jodsäure eine Bestimmung der erstgenannten zu gründen. Versuche in dieser Richtung haben zum Theil günstige Resultate ergeben, über welche ich noch näher zu berichten hoffe.

Es hat sich also gezeigt, dass die Bestimmung von Jod neben freiem Chlor auf drei Weisen ausgeführt werden kann:

1. Wenn das Gewicht von Jod + Chlor bekannt ist, durch Zersetzung mit Jodkaliumlösung und Bestimmung des frei gewordenen Jods.
2. Durch Vermischung mit einer bekannten Menge Jodkalium und Destillation mit Eisenchlorid nach Duflos.
3. Durch Destillation mit einem Gemisch von Ferro- und Ferrilösung und Titrirung des aufgefangenen Jods.

Die sub 3 genannte Methode kann ebenfalls zur Bestimmung der Jodsäure angewandt werden.

Die Reaction zwischen Jodwasserstoff und Ferrisalz nach der Gleichung



erscheint umkehrbar in dem Sinne, dass durch Erwärmung von Jod mit angesäuerter Ferrolösung auf 100°, nach Verdampfung des überschüssigen Jods, ein Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferrisalz entsteht, welches aber bei steigender Concentration durch Vermehrung der Ferrosalzmenge verschoben wird.

Oudshoorn bei Leiden, 23. Februar 1890.

Neuer Apparat zum Austrocknen von Substanzen aller Art im luftverdünnten Raum.

Von

D. Sidersky.

Die Wasserbestimmung bei der quantitativen chemischen Analyse organischer Substanzen bietet oft manche Schwierigkeiten, die durch die Natur der Stoffe und deren Verhalten in der Wärme hervorgerufen werden. So gibt es z. B. gewisse Handelsproducte, die schon bei niedriger Temperatur eine schwache Zersetzung erleiden, namentlich, wenn die betreffende Substanz längere Zeit im Trockenschrank bleibt.