

Zur
colorimetrischen Bestimmung des Eisens.
 Von
G. Lunge.

In d. Zsch. 1894, 669 habe ich (mit H. v. Kéler) eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen von Eisen empfohlen, im Besonderen für die Untersuchung von schwefelsaurer Thonerde des Handels. Diese Methode ist ebenso genau wie schnell auszuführen, wie sich bei ihrer fortgesetzten Anwendung in meinem Laboratorium ergeben hat. Die längere Praxis damit hat zur Aufstellung einiger ganz bestimmter Regeln geführt, deren Beobachtung zur Erzielung genauer Ergebnisse nötig ist, und deren Mittheilung daher am Platze scheint.

Zunächst muss, wenn dies auch selbstverständlich sein sollte, darauf hingewiesen werden, dass diese colorimetrische Methode, wie so viele andere, nur für Bestimmung sehr kleiner Mengen von Eisen am Platze ist, dann aber auch den Titrirmethoden oder gewichtsanalytischen Bestimmungen an Genauigkeit weit voransteht. Stärkere Farbtöne lassen sich bekanntlich nicht mehr mit irgend welcher Sicherheit colorimetrisch vergleichen. Im vorliegenden Falle kann man sagen, dass die 5 cc Flüssigkeit, welche in das Colorimeter kommen, nicht über 0,00002 g Eisen enthalten dürfen, wenn man den Farbtönen der beiden ätherischen Rhodaneisenlösungen (der Normallösung und der zu untersuchenden) mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{20}$ des vorhandenen Betrages abschätzen können soll. Man muss also die zu untersuchende Thonerdelösung entsprechend verdünnen. Bei den meisten guten Handelssorten genügt die in obigem Aufsatze vorgeschriebene Verdünnung (1 bis 2 g Substanz in 50 cc Wasser, wovon 5 cc zur Untersuchung kommen), aber bei eisenreicher Sorten muss man erheblich stärker verdünnen, z. B. bei einem Gehalte von etwa $\frac{1}{4}$ Proc. Eisen 0,2 g des Musters auf 250 cc, wovon dann wieder 5 cc, also 0,004 g des Musters, zur Untersuchung kommen, was bei $\frac{1}{4}$ Proc. Eisen 0,00001 g Fe, einer für Colorimetrie recht passenden Menge, entspricht. Es liegt auf der Hand, dass die in diesem Falle starke Multiplication der Versuchsfehler, welche durch die Prüfung von nur $\frac{1}{50}$ der aufgelösten Menge bedingt wird, eine Schattenseite der Methode ist, und ein Gehalt von $\frac{1}{4}$ Proc. Eisen dürfte denn auch die äusserste Grenze sein, bei der die colorimetrische Methode noch Berechtigung hat. Aber wir wollen uns doch vergegen-

wärtigen, dass keine der anderen Methoden hier bessere, und bei geringerem Eisengehalte keine derselben auch nur ebenso gute Resultate ergeben kann. Von einer gewichtsanalytischen Abscheidung so kleiner Mengen von Eisen aus Thonerde ist doch gewiss hier nichts Genaues zu erwarten; man wird von vornherein zu einer Titrilmethode greifen, in den meisten Fällen jedenfalls zum Chamäleon. Von etwaigen durch Eisengehalt des zur Reduction verwendeten Zinks hineinkommenden Fehlern wollen wir nicht reden; solche können und müssen vermieden werden, obwohl ja natürlich die Schwierigkeit in dieser Richtung um so grösser ist, je geringer die zu bestimmende Eisenmenge. Aber eine gewisse Unsicherheit liegt schon in der Titrirung selbst. Ich arbeite in solchen Fällen mit keiner schwächeren als Zehntelnormall-Chamäleonlösung. Schon diese ist nach keiner der bekannten Methoden auf eine grössere Genauigkeit als auf $\pm \frac{1}{200}$ des Gesamtbetrages an activem Sauerstoff einzustellen. Es wäre ganz illusorisch, eine grössere Genauigkeit bei der Arbeit dadurch erzielen zu wollen, dass man eine genau eingestellte Zehntelnormallösung durch Verdünnung mit destillirtem Wasser auf $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{100}$ -Normallösung bringt, denn bekanntlich wirkt auch das destillirte Wasser auf Chamäleon, so dass man die Lösungen erst einige Zeit stehen lassen muss, ehe man sie einstellen darf. Man müsste faktisch die $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{100}$ -Normallösung wieder frisch einstellen, was aber dann wieder mit einer 5 bis 10 fach geringeren Sicherheit als bei $\frac{1}{10}$ -Normallösung gelingt, so dass man schliesslich gar nicht weiter kommt, als wenn man direct mit $\frac{1}{10}$ -Normallösung titriert.

Eine solche entspricht für jedes cc 0,0056 g Eisen. Nehmen wir, was wahrlich nicht zu ungünstig ist, an, dass wir auf $\pm 0,025$ cc Chamäleon sicher titriren können (dazu gehört schon grosse Sorgfalt und Übung!), so ist die Genauigkeit der Arbeit nur auf $\pm 0,00014$ g Eisen anzuschlagen. Hätten wir z. B. eine Waare mit dem oben erwähnten hohen Gehalte von $\frac{1}{4}$ Proc. Eisen, und hätten wir davon 1 g zur Analyse angewendet, so würden wir jedesmal etwa 0,5 cc Chamäleon verbrauchen, mit einer Unsicherheit von mindestens $\frac{1}{17}$ des ganzen Betrages, also etwa derselben wie bei der colorimetrischen Untersuchung. Es liegt auf der Hand, dass bei eisenärmeren Waaren die Unsicherheit der Titrirung einen entsprechend grösseren Betrag erreicht, so dass die colorimetrische Bestimmung bei reinerer Waare unbedingt den Vorzug verdient. Von den in der Abhandlung von

v. Kéler und mir beschriebenen Thonerdesulfatsorten, deren Eisengehalt zwischen 0,0005 bis 0,00524 Proc. schwankte, hätte keine einzige in irgend brauchbarer Weise durch Chamäleon titrirt werden können.

Ein zweiter hier zu berührender Punkt ist die Schwierigkeit, eine wirklich vollkommen eisenfreie Salpetersäure zu bekommen, um damit das vorhandene Oxydul in Oxyd zu verwandeln. Es ist mir in der That nicht gelungen, überhaupt eine Säure aufzutreiben, welche bei genauer Ausführung eines Controlversuchs die ätherische Schicht vollkommen farblos gelassen hätte. Es ist ja denkbar, eine Salpetersäure auch von dieser letzten Spur Eisen zu befreien, aber das ist nicht nur jedenfalls sehr schwierig, sondern müsste auch immer unmittelbar vor jeder Versuchsreihe geschehen, da bei öfterem Öffnen des Flaschenstöpels die Eisenreaction sich bald wieder einstellen wird. Auf alle Fälle würde die Beschaffung absolut eisenfreier Salpetersäure unverhältnismässig viele Umstände machen. Man kann aber hierauf verzichten, wenn man mit möglichst eisenfreier Salpetersäure arbeitet, von dieser nur sehr wenig anwendet, zu dem Controlversuche ganz ebenso viel nimmt und diesen überhaupt in ganz gleicher Weise wie den Versuch mit der unbekannten Lösung behandelt. Man verfährt deshalb am besten genau wie folgt.

Zur Ausführung der Versuche dienen Cylinderchen aus recht weissem Glase, mit Glasstöpsel, welche bis 25 cc in $\frac{1}{10}$ cc getheilt sind und zur Erleichterung des Schüttelns über der 25 cc-Marke noch etwa 5 cm hoch sind. Die Gesamthöhe meiner Cylinder beträgt 17 cm, die innere Weite 13 mm. Natürlich sollen diese Cylinder möglichst gleiche Abmessungen haben, so dass gleiche Räume eine gleiche Höhe darin einnehmen. Man wird davon mindestens drei Stück brauchen, lässt sich aber besser gleich 4 bis 6 Stück anfertigen. An Reagentien braucht man: a) eine 10 proc. Rhodankaliumlösung, b) reinen Äther, c) eine Ammoniak-Eisenalaunlösung, welche durch Auflösen von 8,606 g Eisenalaun in einem Liter und Verdünnen von 1 cc dieser Lösung auf 100 cc erhalten worden ist, also im Liter 0,010 g Eisen enthält. Diese verdünnte Lösung zersetzt sich schnell und kann deshalb nur einige Tage, jedenfalls auch nur bei Lichtabschluss, aufbewahrt werden. Die concentrirte Lösung, d. h. die durch Auflösen von 8,606 g Eisenalaun in 1 l Wasser erhaltene, ist bei Licht- und Luftabschluss längere Zeit haltbar, trübt sich aber zuweilen schon nach kurzer Zeit. Sie kann jedenfalls

durch Zusatz von etwas Schwefelsäure haltbarer gemacht werden. Setzt man z. B. zu einer die obige Menge Eisenalaun enthaltenden Lösung vor dem Auffüllen zur Litermarke 5 cc reine conc. Schwefelsäure, so wird diese Flüssigkeit auch nach langer Zeit keine Trübung zeigen. Die Menge der Schwefelsäure, welche auf diesem Wege in die Colorimeterprobe hineinkommt, beträgt kaum 1 mg und ist daher ohne allen Belang. Auch die concentrirtere Eisenalaunlösung sollte bei Lichtabschluss aufbewahrt werden. d) Reine Salpetersäure, wie oben.

Man bereitet nun e) eine Lösung des zu prüfenden Thonerdesulfats, bei reiner Waare genau in der früher vorgeschriebenen Weise, nämlich durch Auflösen von 1 bis 2 g in wenig Wasser, Zusatz von genau 1 cc Salpetersäure d), einige Minuten Erwärmen, Abkühlen und Verdünnung auf 50 cc. Gleichzeitig wird wieder 1 cc Salpetersäure d) für sich mit dest. Wasser auf 50 cc verdünnt. Sollte es sich bei der späteren Probe finden, dass man die Lösung e) stärker verdünnen muss, so muss man die Salpetersäure d) auf denselben Verdünnungsgrad bringen, um in beiden Fällen die gleiche, wenn auch minimale Eisenmenge mit der Salpetersäure, und ebenso immer die gleiche Menge freier Säure einzuführen. Wenn die Salpetersäure mit Rhodanlösung an sich mehr als eine ganz blassröhliche Färbung gibt, so ist sie zu verwerfen.

Nun gibt man in einen der Stöpselcylinder (A) gerade 5 cc der zu prüfenden angesäuerten Thonerdelösung e), in den anderen (B) .5 cc der verdünnten Salpetersäure d). Hierauf setzt man zu der letzteren aus einer Bürette eine beliebige Menge, z. B. 1 cc der Eisenalaunlösung c), dann aber immer ein gleiches Volum Wasser in den das zu untersuchende Muster enthaltenden Cylinder A, um stets auf dem gleichen Verdünnungsgrad zu bleiben. Nun fügt man zu jeder der beiden Lösungen 5 cc der Rhodanlösung a). Beide Lösungen werden sich natürlich färben, aber diese Färbungen sind oft ziemlich schmutzig gelbroth und ihre Intensität steht keineswegs im Verhältniss zu dem Eisengehalte der Lösungen. Endlich fügt man in beiden Cylindern je 10 cc Äther b) hinzu, setzt den Stopfen auf und schüttelt anhaltend durch. Bekanntlich ist in der wässerigen sauren Lösung ein Doppelrhodanür von Kalium und Eisen (wohl auch Aluminium) vorhanden. Beim Ausschütteln mit Äther spaltet sich dieses Doppelrhodanür und in den Äther geht nur (oder vorzugsweise) Eisenrhodanür über, wie schon die rosarote Färbung des

Äthers gegenüber der gelbrothen der früheren Wasserlösung zeigt. Das Schütteln muss fortgesetzt werden, bis die wässerige Schicht vollständig entfärbt ist. Übrigens dunkelt die Farbe der ätherischen Lösung allmählich nach, vermutlich in Folge einer weiteren Spaltung des Doppelrhodanürs; man muss also alle mit einander zu vergleichenden Proben so schnell als möglich hintereinander ansetzen und am besten erst nach einigen Stunden Stehens zur Vergleichung bringen. Grobe Unterschiede lassen sich ja sofort bemerkern, so dass man neben dem Cylinder A, welcher die Thonerdelösung enthält, wohl nur zwei Cylinder B und C benötigen wird, welche mit den nahezu richtigen Mengen von Eisenalaunlösung beschickt sind; die definitive Entscheidung wird man nach Obigem erst nach einigen Stunden treffen. Allzu-lange (etwa über Nacht) soll man damit nicht warten; es ist mir mehrmals vorgekommen, dass nach längerer Zeit sich der Äther fast oder ganz entfärbte, und eine stark gefärbte dünne Flüssigkeitszone an der Grenze zwischen Äther und Wasser entstand. Dies trat nur ausnahmsweise ein und ist wohl auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen, die bei ihrer äusserst geringen Menge kaum nachweisbar sein werden.

Die Genauigkeit der Vergleichung kann man recht gut auf $\pm 0,1$ cc der Eisenalaunlösung, also auf $\pm 0,000001$ g Eisen in den zur Prüfung angewendeten 5 cc schätzen, jedoch nur, wenn die Gesammtmenge des Eisens höchstens = 2 cc Eisenalaunlösung c) oder = 0,00002 g Eisen betrug. Das ist ein Zwanzigstel des Gesamtbetrages, was bei sehr kleinen Gehalten, von Tausendsteln oder auch Hundertsteln von Procenten, vollkommen genügt, aber bei erheblich höherem Gehalte an Eisen nicht mehr als ausreichend erachtet werden kann. Hier muss dann die Titrilmethode eintreten, die bei jenen minimalen Gehalten ganz versagen würde.

Man kann bis auf obige Genauigkeit ohne Schwierigkeit schon bei Betrachtung der ätherischen Schicht im durchfallenden Licht, also nach der kleineren Dicke der Ätherschicht, kommen. Noch sicherer wird die Entscheidung beim Schießdaraufsehen von oben, oder beim Durchblicken von oben durch die ganze Höhe der Ätherschicht, wobei die beiden zu vergleichenden Cylinder ein wenig über eine weisse Unterlage gehalten werden (dies ist viel besser, als sie auf dieser Unterlage stehend zu betrachten). Noch genauer könnte man natürlich mit eigentlichen Colorimetern arbeiten, bei denen die Bilder der beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten durch Prismen dicht neben

einander projicirt werden. Aber abgesehen von dem ziemlich hohen Preise solcher Instrumente sind sie in der käuflichen Form für den vorliegenden Zweck ungeeignet, da die Cylinder oben offen, nicht zum Schütteln eingerichtet sind, der Äther nicht vor Verdunstung geschützt ist, und der Kitt, mit dem die Glasböden angekittet sind, dem Äther auch kaum widerstehen wird. Auch hat man dann immer nur zwei Cylinder zur Verfügung, während wir drei oder vier brauchen.

Zur Untersuchung von Seifen.

Von

Dr. Ed. Spaeth.

Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen.

Für die Bestimmung von festen Füllmaterialien in Seifen, als welche vor Allem kieselsoares und borsaures Alkali, Sand, seltener Gyps, Thon, Kreide, Dextrin, Leim u. dgl. in Betracht kommen können, wurde bis jetzt allenthalben empfohlen, die bei 100 bis 105° mehrere Stunden lang getrocknete Seife in der 8 bis 10 fachen Menge Alkohol oder absoluten Alkohol in der Wasserbadwärme zu lösen, das hierbei ungelöst Zurückgebliebene auf einem gewogenen Filter zu sammeln und nach dem Trocknen zu wiegen. Diese Methode der Bestimmung oder der Isolirung der fremden Stoffe hat verschiedene Unannehmlichkeiten im Gefolge, die ich bei den vielen Untersuchungen, die in genannter Richtung auszuführen waren, immer unliebsam bemerken musste. In erster Linie mussten stets grosse Mengen von Alkohol zum Lösen verwendet und die Lösung stets heiss filtrirt werden, wenn nicht ein plötzliches Festwerden der Seife eintreten sollte; das Auswaschen des Filterrückstandes erforderte noch längere Zeit und grössere Mengen Alkohol und dann verwendet man im Allgemeinen gewogene Filter nur, wenn kein anderer Ausweg vorhanden ist. Besonders misslich war mir jedoch immer bei der Isolirung des Füllmaterials, dass in den meisten Fällen dasselbe sehr schwer oder zum Theil gar nicht mehr von den Glaswandungen des Lösungsgefäßes wegzu bringen war. Ich habe deshalb nach längeren Versuchen, die nach verschiedenen Richtungen hin angestellt wurden, eine andere weit einfachere Art der Bestimmung solchen Füllmaterials gefunden, bei welcher das Filtriren, Auswaschen und die Benutzung eines gewogenen Filters in Wegfall kommen