

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 46.

Ueber die jodometrische Bestimmung der Chromsäure.

Von Karl Seubert.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.)

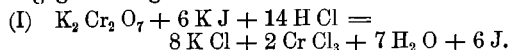
Von maassanalytischen Methoden zur Bestimmung der Chromsäure kommen für die analytische Praxis zwei in Betracht: diejenige von Schwarz, die auf der Oxydation von Ferrosalz und Zurückmessen des Überschusses an letzterem mittels Kaliumpermanganat beruht, sowie das von Bunsen herrührende jodometrische Verfahren, das namentlich in der von K. Zulkowsky¹⁾ angegebenen Abänderung, wonach ein Abdestilliren des durch die Chromsäure freigemachten Jodes umgangen und dasselbe sofort in der Reactionsflüssigkeit titirt wird, sehr einfach in der Ausführung ist. Dass hierbei aber sowohl die Menge des Kaliumjodids, als auch die der zugefügten Säure, und ebenso Verdünnung und Zeit einen bemerkenswerthen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausüben, hat schon Zulkowsky erkannt und auch die Bedingungen angegeben, unter denen der Umsatz praktisch ein vollständiger ist; auch C. Meineke²⁾ hat später gelegentlich seiner Untersuchung über das Atomgewicht des Chroms sich mit dieser Frage beschäftigt und endlich hat sie in neuester Zeit J. Wagner³⁾ in seinen „maassanalytischen Studien“ berührt. Als ich jedoch vor einiger Zeit von befreundeter Seite um mein Urtheil über die jodometrische Methode der Chromatbestimmung im Vergleich mit den üblichen gewichtsanalytischen Verfahren angegangen wurde und einige orientirende Versuche ausführte, empfand ich den Mangel an umfassenderen, systematisch durchgeführten Versuchsreihen über den Einfluss der wichtigsten Factoren auf den Verlauf der Reaction und unternahm es daher, in Gemeinschaft mit Herrn Major a. D. A. Henke⁴⁾ diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen. Unsere Versuche bezweckten zunächst, den Einfluss festzustellen, den die Menge des angewen-

deten Kaliumjodids und der Säure, sowie die Verdünnung auf den zeitlichen Verlauf der Reaction und den Grad ihrer Vollständigkeit ausüben. Von dem Einfluss der Temperatur, der ein sehr erheblicher sein wird, wurde einstweilen insofern abgesehen, als unsere Versuche bei der gewöhnlichen Mitteltemperatur 12—17°, wie sie ja auch für die Praxis des Laboratoriums in Betracht kommt, ausgeführt wurden. Als Säuren kamen Schwefelsäure und Salzsäure zur Verwendung, doch sollen im Nachstehenden der Kürze halber nur die Versuche mit Schwefelsäure ausführlicher mitgetheilt werden. Überhaupt beschränke ich mich hier auf die Mittheilung des für die analytische Anwendung des Verfahrens Wichtigsten und gedenke über naheliegende andere Fragen später zu berichten; so habe ich auch das Studium der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chromsäure in Gemeinschaft mit Herrn S. Kljatschko bereits in Angriff genommen.

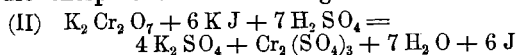
Ueber die Einwirkung von Kaliumbichromat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Von Karl Seubert und A. Henke¹⁾.

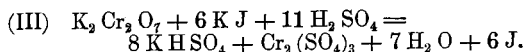
Die der jodometrischen Bestimmung der Chromsäure zu Grunde liegende Reaction wird bekanntlich für Kaliumbichromat und Salzsäure wiedergegeben durch die Umsetzungs-gleichung:



Bei Verwendung von Schwefelsäure gilt die entsprechende Gleichung:



oder, wenn man die Bildung von primärem Kaliumsulfat annimmt:



Die in jeder dieser drei Gleichungen in Wechselwirkung tretenden Mengen an Kaliumbichromat, Kaliumjodid und Säure können in Bezug auf diese bestimmte Reaction als einander äquivalent angesehen wer-

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. (1868), 103, 351.

²⁾ Liebig's Ann. d. Chem. (1891), 261, 346 u. f.

³⁾ Habilitationsschrift, Leipzig 1898, S. 52 u. f.

⁴⁾ S. die nachstehende Abhandlung.

¹⁾ A. Henke. Diplomarbeit. Hannover 1900. Experimentell abgeschlossen wurde die Untersuchung schon im Sommer 1898.

den und es soll auch der Kürze halber in der Folge die Bezeichnung „äquivalent“ hier in diesem Sinne gebraucht werden.

Dass die Reaction bei der gegenseitigen Einwirkung der drei Componenten des Anfangssystems in äquivalenten Verhältnissen bei ausreichender Verdünnung mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen würde, stand zu erwarten, da es sich ja nicht um einen einfachen Umtausch von Atomen und Atomgruppen (Umtausch schon vorhandener Ionen), sondern um einen Valenzwechsel, um Oxydation und Reduction handelt, die zwischen äquivalenten Mengen und in verdünnter Lösung meist relativ langsam verlaufen. Der Versuch hat denn auch diese Voraussetzung, wie aus den mitgetheilten Zahlen ersichtlich, vollständig bestätigt und gezeigt, dass der Verlauf der Reaction unter den verschiedenen Versuchsbedingungen meist mit hinreichender Genauigkeit messend verfolgt werden kann.

Die Ausführung der Versuche.

Bei der Auswahl der auszuführenden Versuchsreihen war vor Allem der Gesichtspunkt maassgebend, die Bedingungen zu finden, unter denen die Reaction hinreichend rasch und dabei praktisch vollständig verläuft, einerlei ob grössere oder nur geringe Mengen Bichromat vorhanden sind. Dabei war es schon aus ökonomischen Gründen wünschenswerth, den Verbrauch an Kaliumjodid thunlichst einzuschränken, was durch Erhöhung des Säurezusatzes, sowie durch gesteigerte Concentration zu erreichen ist, doch war auch hier wieder die Grenze zu ermitteln, bis zu welcher gegangen werden kann, ohne dass sich Störungen oder Uebelstände, wie Ausscheidung von festem Jod, Verdampfung von Jod u. a. m., geltend machen.

Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, dass zunächst die Lösung des Bichromats abgemessen, dann die berechnete Wassermenge und hierauf die Kaliumjodidlösung zugefügt und nun erst unter fleissigem Umschwenken die bestimmte Menge Säure einfliessen gelassen wurde; dieser Zeitpunkt galt als Beginn des Versuches.

Zur Aufnahme der Lösungen dienten hierbei Glasflaschen mit gut eingeriebenem Stopfen, die so bemessen waren, dass die Reaktionsmischung sie annähernd anfüllte, jedoch noch Raum genug blieb, um das Titriren des freien Jodes in der Flasche selbst vornehmen zu können; für 100 ccm Flüssigkeit also Flaschen von 125 ccm Inhalt. Über die Dauer des Versuches standen die Flaschen, vor Licht geschützt, in einer

von Wasser von 12 — 17° durchströmten Wanne.

Die Titrirung des freigewordenen Jodes geschah durch $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfat und Zurücktitriren des Überschusses an letzterem mit $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung, wobei als Indicator Stärkelösung diente.

Bezüglich der Genauigkeit der Resultate sei bemerkt, dass dieselbe bei den rasch verlaufenden Versuchen, namentlich im Anfang der Reaction, nur eine mässige sein kann, da während des Titrirens der Process unter den Händen weiter geht, so dass in diesen Fällen Fehler von 2—3 Proc. und mehr entstehen können, gegen Ende der Reaction oder bei sehr langsam verlaufenden Versuchen sind dagegen die Resultate recht befriedigend genau. Eine eigenthümliche Störung machte sich beim Titriren derjenigen Versuche geltend, in denen bei nur 1 Äquivalent (6 Mol.) Kaliumjodid 60 und mehr Proc. der theoretischen Menge an Jod frei werden. Sie rührt von der Abscheidung von festem Jod her, das sich zuweilen in kaum sichtbaren Körnchen am Boden absetzt und mit dem in grosser Verdünnung (kaum $\frac{1}{100}$ normal) anwesenden Thiosulfat nur sehr langsam reagirt. In diesen Fällen wurden einige ccm Schwefelkohlenstoff zugefügt, der das Jod aufnimmt und bei fleissigem Schütteln an das Thiosulfat der wässrigen Lösung abgibt.

Wie aus den oben (S. 1147) angeführten Gleichungen der Reaction und den späteren Angaben hervorgeht, waren folgende Lösungen erforderlich:

$$\text{A. } \frac{1}{60} \text{ mol-Kaliumbichromat, enth. } \frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{60} = \frac{294,5}{60} = 4,9083 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

im Liter.

Die berechnete Menge des mehrfach umkrystallisirten und unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln scharf getrockneten Salzes wurde abgewogen und zum Liter gelöst. Je 10 ccm der Lösung enthalten demnach 0,049083 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und das Salz befindet sich, wenn diese 10 ccm in 100 ccm Gesamtvolumen enthalten sind, in $\frac{1}{600}$ molecularer Verdünnung.

$$\text{B. } \frac{6}{60} \text{ oder } \frac{1}{10} \text{ mol-Kaliumjodid} = \frac{\text{KJ}}{10} = \frac{166}{10} = 16,6 \text{ g KJ im Liter.}$$

Das jodatreie, scharf getrocknete Salz wurde abgewogen und zum Liter gelöst. Je 10 ccm der Lösung enthalten 0,166 g KJ und diese stellen in 100 ccm Gesamtvolumen eine $\frac{6}{600}$ oder $\frac{1}{100}$ molecularer Lösung dar. Je 10 ccm dieser Lösung sind im Sinne der Umsetzungsgleichungen auf S. 1147 äquivalent 10 ccm der Bichromatlösung.

C. Säuren, und zwar
a) $\frac{7}{60}$, bez. $\frac{11}{60}$ mol-Schwefelsäure, enth.

$$\frac{7 \text{ H}_2\text{SO}_4}{60} = \frac{7 \times 98,08}{60} = 11,4427 \text{ g,}$$

$$\text{bez. } \frac{11 \text{ H}_2\text{SO}_4}{60} = \frac{11 \times 98,08}{60} = 17,9813 \text{ g}$$

H₂SO₄ im Liter.

$$\text{b) } \frac{14}{60} \text{ mol-Salzsäure, enth. } \frac{14 \text{ HCl}}{60} \\ = \frac{14 \times 36,46}{60} = 8,5073 \text{ g HCl im Liter.}$$

Die Einstellung der Säuren geschah gegen reinen Borax; der Gehalt wurde gewichtsanalytisch controlirt. Wie aus den Umsetzungsgleichungen hervorgeht, sind je 10 ccm dieser Säuren äquivalent 10 ccm $\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{60} +$

$$10 \text{ ccm } \frac{6 \text{ KJ}}{60}.$$

Bei den Versuchen mit grösseren Mengen an Kaliumjodid oder Säure, oder bei solchen mit geringem Gesamtvolumen der Mischung wurden erforderlichenfalls die Lösungen B und C in Multipeln der angegebenen Concentration hergestellt und verwendet.

Zum Titriren des freigewordenen Jodes diene, wie schon oben erwähnt,

D. $\frac{1}{10}$ mol ($\frac{1}{10}$ normal)-Natriumthiosulfat, enth. 24,8360 g Na₂S₂O₃ · 5 H₂O im Liter. 10 ccm der Lösung binden das aus 10 ccm $\frac{6}{60}$ oder $\frac{1}{10}$ mol.-KJ im günstigsten Falle frei werdende Jod, nämlich $\frac{10 \times 6}{60}$ mg-Atome oder $10 \times 0,012685 = 0,12685$ g Jod.

E. $\frac{1}{100}$ norm-Jodlösung diene zum Zurücktitriren des Überschusses an Thiosulfat; als Indicator wurden bei den einzelnen Versuchen je 15 ccm filtrirter dünner Stärkekleister (etwa 2 : 1000) zugegeben.

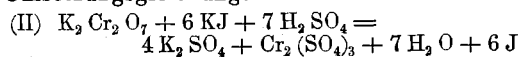
Die Berechnung und Darstellung der Versuchsergebnisse gestaltete sich auf Grund folgender Überlegung sehr einfach.

Die in den einzelnen Versuchen angewendete Menge an Kaliumbichromat betrug 10 ccm einer $\frac{1}{60}$ molekularen Lösung. Es konnte also nach der Umsetzungsgleichung $\frac{1}{60} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \frac{6}{60} \text{ HJ} + \frac{14}{60} \text{ HCl} = \frac{8}{60} \text{ KCl} + \frac{2}{60} \text{ CrCl}_3 + \frac{7}{60} \text{ H}_2\text{O} + \frac{6}{60} \text{ J}$ höchstens so viel Jod in Freiheit gesetzt werden, als in 10 ccm einer $\frac{6}{60}$ oder $\frac{1}{10}$ atomigen (= $\frac{1}{10}$ normalen) Jodlösung enthalten ist. Dieses Jod wird aber durch 10 ccm $\frac{1}{10}$ mol-Natriumthiosulfat gebunden. War also die Reaction im Sinne der Theorie

vollständig verlaufen und 100 Proc. des zu erwartenden Jodes frei geworden, so mussten beim Titriren des letzteren 10 ccm Thiosulfatlösung verbraucht werden, bei unvollständigem Verlaufe der Reaction aber entsprechend weniger; für die Hälfte oder 50 Proc. nur 5 ccm u. s. w. Die für die Bindung des freien Jodes verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfatlösung, multiplicirt mit 10, geben also den Grad der Vollständigkeit des Reactionsverlaufs in Procenten an, und es sind letztere Zahlen der Kürze halber direct in die Tabellen und Kurventafeln eingetragen.

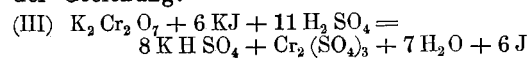
Der zeitliche Verlauf der Reaction wurde zunächst untersucht für äquivalente Mengen der wirkenden Stoffe und zwar wurden folgende drei Versuchsreihen ausgeführt:

Versuchsreihe I. Entsprechend der Umsetzungsgleichung:



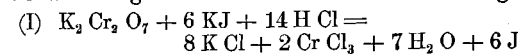
wurden 10 ccm $\frac{1}{60}$ mol.-K₂Cr₂O₇, 10 ccm $\frac{6}{60}$ mol.-KJ, 10 ccm $\frac{7}{60}$ mol.-H₂SO₄ und 70 ccm Wasser zusammengebracht, so dass das Gesamtvolumen 100 ccm betrug.

Versuchsreihe II. Hier gelangten nach der Gleichung:



statt 10 ccm $\frac{7}{60}$ mol.-H₂SO₄ 10 ccm $\frac{11}{60}$ mol.-H₂SO₄ zur Anwendung, sonst war die Mischung wie in II zusammengesetzt.

Versuchsreihe III. Zum Vergleich kam statt Schwefelsäure hier Salzsäure zur Verwendung und zwar nach der Gleichung:



auf 1 Mol. Bichromat 14 Mol. HCl. Es wurden also zusammengegeben: 10 ccm $\frac{14}{60}$ mol.-HCl, 10 ccm $\frac{1}{60}$ mol.-K₂Cr₂O₇, 10 ccm $\frac{6}{60}$ mol.-KJ und 70 ccm Wasser.

Die Ergebnisse der Versuche sind nachstehend tabellarisch zusammengestellt, sowie auf der beigegebenen Kurventafel I graphisch wiedergegeben.

Es ist aus beiden leicht ersichtlich, dass die Reaction auch bei sehr langer Zeitdauer nicht vollständig verläuft, sondern einem Gleichgewichtszustande zuzustreben scheint, der, wie sich aus der schliesslich sehr langsamen Zunahme des freien Jodes ergibt, in der am längsten ausgedehnten Versuchsreihe mit Salzsäure bei etwa 90 Proc. des theoretischen Umsatzes liegen dürfte. Dies lässt die Vermuthung zu, dass es sich um eine umkehrbare Reaction handelt, dass man also vom entgegengesetzten System aus zu

dem gleichen Endzustande gelangen könnte. Dem widerspricht jedoch sowohl die Erfahrung, als auch der in dieser Richtung angestellte Versuch. Als entsprechend der Gleichung:

$$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{KJ} + 6 \text{J} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 12 \text{KJ} + 7 \text{H}_2\text{SO}_4$$

eine Mischung von Chromisulfat, Kaliumsulfat, Kaliumjodid (um das Jod in wässriger Lösung in das System einführen zu können) und Jod im richtigen Verhältniss und der richtigen Verdünnung dargestellt war, liess sich auch nach 70 Tagen noch das gesammte Jod als frei nachweisen. In der That findet die Bildung von Chromat aus Chromsalzen (Chromoxydverbindungen) durch Jod nur bei Gegenwart von Alkalihydroxyden (Hydroxylionen) nachweisbar statt; man hat es also hier wohl mit einer Reaction zu thun, die eigentlich vollständig verlaufen müsste, sich aber bei fortschreitender Verdünnung so verzögert, dass sie praktisch als unvollständig erscheint, oder, um es anders auszudrücken, äquivalente Mengen Chromat und Jodid wirken auch bei Gegenwart der zur Umsetzung erforderlichen Säure von einer gewissen Verdünnung ab nicht mehr nachweisbar aufeinander ein; sie können nebeneinander in der gleichen Lösung bestehen.

Ferner geht aus den mitgetheilten Zahlen hervor, dass die Reaction mit Schwefelsäure nach der Umsetzungsgleichung II und nicht nach III verläuft¹⁾; würde nur primäres Kaliumsulfat gebildet, so könnte die Curve für 11 H₂SO₄ nicht über jener mit 14 HCl liegen; dass dies gleichwohl der Fall ist, spricht dafür, dass ein Theil der Schwefelsäure als freie Säure (Wasserstoffionen) zugegen ist, die einen stark beschleunigenden und fördernden Einfluss ausübt, wie die späteren Versuchsreihen zeigen.

Tabelle I.

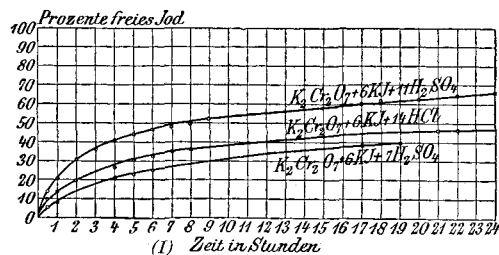
10 ccm $\frac{1}{60}$ mol-K₂Cr₂O₇, 10 ccm $\frac{6}{60}$ mol-KJ und je 10 ccm $\frac{7}{60}$ mol-H₂SO₄, bez. $\frac{11}{60}$ mol-H₂SO₄, bez. $\frac{14}{60}$ mol-HCl. Gesamtvolumen 100 ccm.

Freigewordenes Jod in Procenten der theoretischen Menge.

Zeit in Stunden	7 Mol. H ₂ SO ₄	11 Mol. H ₂ SO ₄	14 Mol. HCl
$\frac{1}{2}$	5,6	13,5	9,6
1	8,0	20,8	13,6
2	—	30,8	19,7
3	—	36,2	—
4	21,0	41,0	26,9
5	23,0	44,1	30,5
6	25,0	46,8	32,8
7	—	47,8	35,0
8	—	49,5	36,0
9	—	52,0	—
17	38,0	60,0	—

¹⁾ Vergl. S. 1147.

Zeit in Stunden	7 Mol. H ₂ SO ₄	11 Mol. H ₂ SO ₄	14 Mol. HCl
18	—	61,8	—
19	39,2	—	—
20	—	62,3	—
21	—	—	45,8
22	—	64,3	46,3
24	—	66,0	—
25	41,7	—	—
27	—	—	50,1
28	—	—	50,3
30	—	68,5	—
44	49,0	—	—
48	—	77,0	54,7
72	—	—	57,8
88	—	80,7	—
96	—	—	59,0
99	56,0	—	—
Tagen			
5	—	—	61,0
6	—	—	62,0
7	—	87,0	65,9
9	—	—	67,0
11	—	—	69,0
20	—	—	75,2
27	—	—	78,5
34	—	—	81,1
41	—	—	82,5
63	—	—	85,3
76	—	—	88,6
114	—	—	88,7

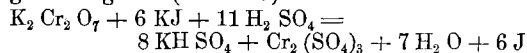


Einfluss der Massen auf den Verlauf der Reaction.

Die nachstehenden Versuchsreihen wurden unternommen zur Feststellung des Einflusses, den ein Überschuss an Kaliumjodid, an Säure oder an beiden zugleich auf den zeitlichen Verlauf der Reaction, sowie auf die schliesslich abgeschiedene Menge an freiem Jod ausübt.

I. Überschuss an Kaliumjodid.

Es wurde hier das der Umsetzungsgleichung III (S. 1147):



entsprechende Verhältniss der einzelnen Componenten des Systems zu Grunde gelegt und das Kaliumjodid von 6 Molekeln auf das doppelte, fünffache und zehnfache, also auf 12 Mol., 30 Mol. und 60 Mol. KJ gesteigert, während das Gesamtvolumen der Mischung in allen Versuchen 100 ccm betrug. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle II eingetragen und auf Kurventafel II graphisch dargestellt. Der Kürze halber

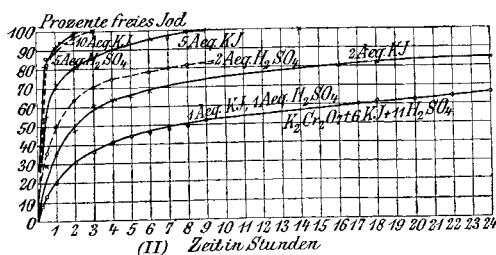
sind auf der Kurventafel II je 6 Mol. KJ als 1 Äquivalent bezeichnet, so dass 12 Mol. = 2 Äq., 30 Mol. = 5 Äq. und 60 Mol. = 10 Äq. KJ gesetzt sind.

Tabelle II.

10 ccm $\frac{1}{60}$ mol- $K_2Cr_2O_7$ + x . 10 ccm $\frac{6}{60}$ mol-KJ +
10 ccm $\frac{11}{60}$ mol- H_2SO_4 . V = 100 ccm.

Freigewordenes Jod in Procenten der theoretischen Menge.

Zeit in Stunden	6 Mol. KJ = 1 Äq. x = 1	12 Mol. KJ = 2 Äq. x = 2	30 Mol. KJ = 5 Äq. x = 5	60 Mol. KJ = 10 Äq. x = 10
$\frac{1}{4}$	8,2	—	—	—
$\frac{1}{2}$	13,5	28,8	54,9	81,5
1	20,8	35,7	72,5	91,1
2	30,6	47,4	79,9	98,0
3	36,3	60,9	86,0	100,02
4	41,0	63,5	90,0	—
5	44,1	65,0	92,5	—
6	46,0	68,1	94,6	—
7	47,8	—	95,6	—
8	49,5	—	99,1	—
9	52,1	—	99,4	—
14	—	—	100,03	—
16	—	81,0	—	—
17	60,0	—	—	—
18	61,8	82,3	—	—
20	62,3	—	—	—
22	64,3	—	—	—
24	66,0	84,3	—	—
30	68,5	—	—	—
48	77,0	90,0	—	—
50	—	91,3	—	—
66	—	92,6	—	—
72	—	93,6	—	—
79	—	96,4	—	—
88	80,7	—	—	—
144	—	99,4	—	—
169	87,0	—	—	—



Im Vergleich zu der für äquivalente Mengen geltenden Kurve A zeigen die Kurven B, C und D ein erheblich rascheres Ansteigen, also einen schnelleren und vollständigeren Verlauf der Reaction. Während bei äquivalenten Verhältnissen selbst nach 169 Stunden nur 87,0 Proc. der theoretischen Menge an freiem Jod nachweisbar sind, ist bei 2 Äquivalenten Kaliumjodid die Reaction mit 99,4 Proc. Jod fast beendet und wird bei 5 Äquivalenten Jodid nach 14 Stunden, bei 10 Äquivalenten oder 60 Molekeln sogar schon nach drei Stunden vollständig. Eine weitere Steigerung des Jodids würde die Reaction natürlich noch rascher und

schliesslich, für praktische Verhältnisse, sofort verlaufen lassen, wäre aber wenig ökonomisch, da sich der gleiche Zweck bei geringerem Verbrauch an Kaliumjodid durch vermehrten Säurezusatz erreichen lässt, wie die weiter folgenden Versuchsreihen zeigen.

II. Überschuss an Säure.

Hier wurde die, ebenfalls nach Umsetzungsgleichung III (S. 1147), auf je 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ und 6 Mol. KJ verlangte Menge von 11 Mol. Schwefelsäure auf das doppelte und das fünffache, also von 1 Äquivalent auf 2 Äquivalente oder 22 Mol. und auf 5 Äquivalente oder 55 Mol. H_2SO_4 gesteigert, bei gleichbleibendem Volumen von 100 ccm. Die Ergebnisse finden sich in nachstehender Tabelle III, sowie auf Kurventafel II, wo sie, um einen Vergleich zu erleichtern, mit jenen der Versuche mit Überschuss von Kaliumjodid zusammen eingetragen sind und zwar letztere mit ausgezogenen, die mit Säureüberschuss mit punktierten Linien, bez. die einzelnen Punkte mit Kreuzen und Ringen.

Tabelle III.

10 ccm $\frac{1}{60}$ mol- $K_2Cr_2O_7$ + 10 ccm $\frac{6}{60}$ mol-KJ +
x . 10 ccm $\frac{11}{60}$ mol- H_2SO_4 . V = 100 ccm.

Freigewordenes Jod in Procenten der theoretischen Menge.

Zeit in Stunden	11 Mol. H_2SO_4 = 1 Äq. x = 1	22 Mol. H_2SO_4 = 2 Äq. x = 2	55 Mol. H_2SO_4 = 5 Äq. x = 5
$\frac{1}{4}$	8,2	—	—
$\frac{1}{2}$	13,5	35,8	85,5
1	20,8	49,7	88,9
2	30,6	63,2	96,7
3	36,3	70,1	100,06
4	41,0	74,2	—
5	44,1	—	—
6	46,0	77,6	—
7	47,8	79,6	—
8	49,5	81,6	—
9	52,1	—	—
17	60,0	—	—
18	61,8	—	—
20	62,3	—	—
22	64,3	—	—
24	66,0	—	—
30	68,5	—	—
48	77,0	—	—
88	80,7	—	—
169	87,0	—	—

Der Vergleich beider Kurvengruppen zeigt, dass die Kurven für den Säureüberschuss höher liegen, als jene einer entsprechenden Vermehrung (nach Äquivalenten gerechnet) des Kaliumjodids, dass also eine Steigerung des Jodidzusatzes durch eine solche an Säure ersetzt werden kann. Eine gleichzeitige Vermehrung beider Factoren aber musste eine sehr erhebliche Förderung des Reaktionsverlaufes bewirken, wie dies die weiter unten mitzutheilenden Versuche auch bestätigen.

III. Der Einfluss der Verdünnung.

Eine weitere Versuchsreihe sollte Aufschlüsse über den Einfluss der Verdünnung geben und zwar wurde hier, in Hinsicht auf die praktisch-analytische Anwendung der Methode, die Zeitdauer nur kurz, nämlich durchweg zu 8 Minuten, gewählt. Um Störungen durch die Ausscheidung von festem Jod zu vermeiden, gelangten hier auf je 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ je 12 Mol. KJ zur Anwendung.

Das Gesamtvolumen wurde von 20 ccm bis zu 500 ccm variiert; in ersterem Falle mussten natürlich concentrirtere Lösungen als die sonst benutzten verwendet werden.

Es wurden ferner, um ein Bild zu gewinnen, in wie weit die Verlangsamung der Reaction, wie sie durch die Verdünnung bewirkt wird, durch Vermehrung der Säure compensirt werden kann, Versuche ausgeführt, in denen neben dem Wechsel des Volumens auch die Menge der Säure variiert und zwar auf das drei-, sechs- und zwölffache der theoretisch erforderlichen Menge gesteigert wurde. Da bei diesen Versuchsreihen die Umsetzungsgleichung (II) (S. 1147) zu Grunde gelegt wurde, so entsprechen die angewendeten Mengen der reagirenden Stoffe dem Verhältniss:



worin $x=1,3,6$ und 12 war. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV sowie auf Kurven-
tafel III zusammengestellt.

Es geht aus diesen Zahlen deutlich hervor, dass die Verdünnung in der That einen stark verzögernden Einfluss auf die Reaction ausübt, der aber, wie zu erwarten war, durch einen vermehrten Zusatz an Säure innerhalb gewisser Grenzen ausgeglichen werden kann. Eine Vermehrung der Säure auf das Sechsfache der durch die Umsetzungsgleichung verlangten Menge lässt bei einer Einschränkung auf ein Gesamtvolumen von 40 ccm die Reaction schon innerhalb 8 Minuten vollständig verlaufen; erhöht man den Säurezusatz jedoch abermals auf das Doppelte, also das Zwölffache der theoretischen Menge oder auf 84 Molekeln statt der berechneten 7 Mol., so ist die Reaction auch bei einem Volumen von 100 ccm in der angegebenen Zeit beendet.

Es sind dies Verhältnisse, die für die analytische Verwendung der Reaction bereits in Betracht kommen können, doch erschien eine weitere Beschleunigung des Reaktionsverlaufes noch wünschenswerth und diese musste sich durch eine gleichzeitige Steigerung von Kaliumjodid und von Säure erreichen lassen. Es wurden daher Versuchsreihen in dieser Richtung sowohl mit Schwefel-

säure als mit Salzsäure durchgeführt, von denen hier nur diejenige wiedergegeben werden soll, deren Ergebnisse für die praktische Ausgestaltung der Methode ausschlaggebend waren. Wie aus Tabelle V ersichtlich, gelangten hierbei auf je 1 Mol. Kaliumbichromat oder 1 Äquivalent, 18 Mol. Kaliumjodid (= 3 Äquivalente) und 14 bis 84 Mol. Schwefelsäure (= 2 bis 12 Äquivalente) zur Anwendung; als höchste zulässige Zeitdauer wurden 8 Minuten gewählt, doch auch schon nach 4 Minuten und bei den am raschesten verlaufenden Versuchen nach 2, bez. 1 Minute titirt.

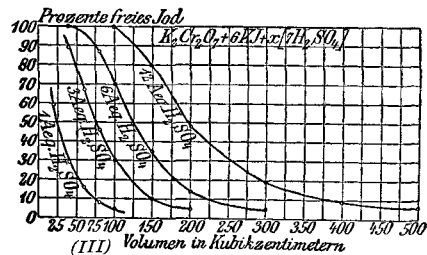
Tabelle IV.

10 ccm $\frac{1}{60}$ mol- $K_2Cr_2O_7$ + 20 ccm $\frac{6}{60}$ mol-KJ +
 $x \cdot 10$ ccm $\frac{7}{60}$ mol- H_2SO_4 .

Zeitdauer aller Versuche 8 Minuten.

Freigewordenes Jod in Procenten der theoretischen Menge:

Gesamtvolumen	7 Mol. H_2SO_4 $x=1$	21 Mol. H_2SO_4 $x=3$	42 Mol. H_2SO_4 $x=6$	84 Mol. H_2SO_4 $x=12$
20 ccm	59	—	—	—
40 -	29	89	100	—
60 -	16	67	—	—
80 -	8	46	87	—
100 -	5	30	70	100
150 -	—	10	35	80
200 -	—	5	14	48
300 -	—	—	5	19
400 -	—	—	—	9
500 -	—	—	—	6



IV. Ueberschuss an Kaliumjodid sowie an Säure.

Tabelle V.

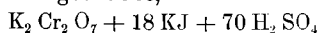
10 ccm $\frac{1}{60}$ mol- $K_2Cr_2O_7$ + 30 ccm $\frac{6}{60}$ mol-KJ +
 $x \cdot 10$ ccm $\frac{7}{60}$ mol- H_2SO_4 ¹⁾. V = 100 ccm.

Zeit in Minuten	$K_2Cr_2O_7$ in Mol. u. Äq.	KJ in Mol. u. Äq.	H_2SO_4 in Mol. u. Äq.	Freigeword. Jod in Proc.
4	}	1	18 (3)	18
8				22
4	}	1	21 (3)	31
8				47
4	}	1	28 (4)	51
8				63

¹⁾ Bei den Versuchen mit 8, 10 und 12 Äq. Säure musste natürlich die Concentration der letzteren entsprechend erhöht werden, um das Volum 100 ccm nicht zu überschreiten.

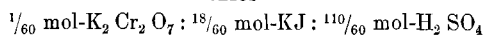
Zeit in Minu- ten	K ₂ Cr ₂ O ₇ in Mol. u. Äq.	KJ in Mol. u. Äq.	H ₂ SO ₄ in Mol. u. Äq.	Freige- word. Jod in Proc.
4	}	1	18 (3)	63
8				72
4	}	1	18 (3)	71
8				79
4	}	1	18 (3)	91
8				97
2	}	1	18 (3)	95
4				98
6	}	1	18 (3)	100
1				96
2	}	1	18 (3)	100
				100

Bei einem Verhältniss von 1 Äq. K₂Cr₂O₇ auf 3 Äq. KJ und 10 Äq. H₂SO₄ oder, in Molekeln ausgedrückt,



verläuft also in mol/600-Lösung die Reaction schon so rasch bis zur praktischen Vollständigkeit, dass sie für analytische Zwecke zu gebrauchen ist; noch schneller gelangt man mit 12 Äq. oder 84 Mol. H₂SO₄ zum Ziele. Will man noch sicherer gehen, so kann man die Säure bis auf 110 Mol. steigern, was 10 Äq. nach der Umsetzungsgleichung (III), S. 1147, und 15,7 (¹¹⁰/₇) Äq. in obiger Tabelle entsprechen würde. Die Reaction verläuft dann so rasch, dass sofort mit dem Titriren begonnen werden kann.

Für ein Verhältniss



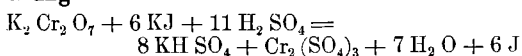
in 100 ccm Gesamtvolumen berechnen sich folgende Gewichtsverhältnisse der einzelnen Reagentien.

a) Kaliumbichromat. Angewendet wurden 10 ccm einer Lösung, die $\frac{1}{60}$ mol-K₂Cr₂O₇, d. h. $\frac{294,5}{60} = 4,9083$ g im Liter

enthielt. Die abgemessenen 10 ccm Lösung enthielten also 0,049083 g oder rund 0,05 g Kaliumbichromat.

b) Kaliumjodid. Dargestellt wurde eine Lösung von $\frac{6}{10}$ oder $\frac{1}{10}$ mol-KJ, d. h. $\frac{166}{10}$ oder 16,6 g Kaliumjodid wurden zum Liter gelöst. Für das Verhältniss K₂Cr₂O₇ : 6 KJ, wurden auf 10 ccm Bichromatlösung ebenfalls 10 ccm Kaliumjodidlösung, entspr. 0,166 g KJ, abgemessen; für 3 Äq. oder 18 Mol. KJ aber 30 ccm Lösung, also 0,498 g KJ, wofür abgerundet 0,5 g gesetzt werden kann.

c) Schwefelsäure. Nach der Gleichung



kommen auf 1 Mol. Bichromat 11 Mol. Schwefelsäure; nach dem oben Gesagten ist zur Erzielung eines raschen und vollständigen Verlaufes etwa die 10fache Menge

oder 110 Mol. H₂SO₄ anzuwenden. Auf rund 0,05 g Bichromat kommen demnach nach der Proportion

$$\frac{K_2Cr_2O_7 : 110 H_2SO_4}{294,5 \quad 110 \times 98,08} = 0,05 : x$$

1,832 g H₂SO₄, was auf 1,8 g abgerundet werden mag. Es ergeben sich dann folgende Verhältnisse:

0,05 g Kaliumbichromat oder	1 Theile
0,5 g Kaliumjodid	10
1,8 g Schwefelsäure	36
100 ccm Gesamtvolumen	2000

Wird die Schwefelsäure abgemessen, so genügt 1 ccm der concentrirten Säure; dieselbe ist jedoch vorher auf mindestens das zwanzigfache Volumen zu verdünnen und erst nach dem Abkühlen zu der Lösung des Bichromates und Kaliumjodids zuzufügen, um störende Nebenreactionen, bez. eine Verflüchtigung von Jod zu vermeiden. Im Allgemeinen dürfte es sich empfehlen, erst die Bichromatlösung abzumessen, bez. die, falls sie alkalisch war mit Schwefelsäure eben angesäuerte Lösung eines Chromates, dann das nötige Wasser zuzufügen und dann erst Kaliumjodid und nach der erfolgten Lösung die verdünnte Schwefelsäure zuzugeben, damit eine Einwirkung von concentrirtem Jodwasserstoff auf starke Schwefelsäure thunlichst vermieden wird. Bei kleineren Mengen an Chromat wird man gut thun, das Gesamtvolumen der Lösung entsprechend zu verringern, falls man auch die Menge des Kaliumjodids herabsetzen will; ist letzteres jedoch nicht der Fall, so wird man unter Einhaltung des obigen Verhältnisses zwischen Kaliumjodid und Säure auch bei sehr geringen Mengen an Chromat noch gute Resultate erzielen. Wendet man mehr Chromat an, so wird auch der Zusatz von Kaliumjodid und Säure entsprechend zu vergrössern sein, während das Gesamtvolumen ohne Gefahr eines Jodverlustes durch Verdampfung belassen werden kann, falls die Menge des Chromates nicht höher ist, als etwa 0,25 g Kaliumbichromat oder 0,1 g Chrom entspricht, was in der Regel eingehalten werden dürfte, da man dann mit der einmaligen Füllung einer Bürette von 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung Inhalt auskommt. Zweckmässig wählt man etwa 0,15 g Bichromat, entspr. 0,05 g Chrom, die annähernd 30 ccm der Thiosulfatlösung erfordern.

Da wegen der Möglichkeit der Verflüchtigung von Jod die Reaction besser nicht im Becherglase, sondern in einer mit gut eingeriebenem Glasstopfen verschliessbaren Flasche vorgenommen wird und der Farbumschlag der blauen Farbe der Jodstärke in die grüne des Chromisalzes und umge-

kehrt in stark verdünnter Lösung leichter wahrnehmbar ist, als in concentrirter, so wählt man hierzu Flaschen von etwa 500 ccm Inhalt. Das Reaktionsgemisch wird nach 3 bis 5 Minuten mit 200 bis 300 ccm Wasser verdünnt und dann Thiosulfatlösung zugegeben, bis die braunrothe Farbe in gelbgrün übergeht, hierauf Stärkelösung zugefügt und, unter Vermeidung eines erheblichen Überschusses, mit Thiosulfat bis zum Umschlag von blau in grünlich titirt, ein Punkt, der sich so scharf treffen lässt, dass das von Meineke¹⁾ angewendete Hilfsmittel eines Zusatzes von Phosphorsäure entbehrlich erscheint. Der geringe Überschuss an Thiosulfat wird thunlichst rasch mit etwa $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung zurückgemessen.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung entspricht bekanntlich $\frac{294,5}{6 \times 10\,000} = 0,0049083$ g $K_2Cr_2O_7$
oder $\frac{52,1}{3 \times 10\,000} = 0,0017367$ g Chrom.

Bequemer in der Berechnung ist, falls solche Bestimmungen häufiger vorgenommen werden, für die Praxis eine Lösung von 14,298 g Thiosulfat auf ein Liter, da ein Cubikcentimeter dieser Lösung einem Milligramm Chrom entspricht. Oder man bereitet sich eine Lösung von 2,8263 g reinem trockenem Kaliumbichromat auf ein Liter; ein Cubikcentimeter dieser Lösung enthält ein Milligramm Chrom als Chromat. Durch den Versuch ermittelt man den Wirkungswerth einer gegebenen Thiosulfatlösung gegen diese Lösung und findet so, wieviel Cubikcentimeter Thiosulfat einem Milligramm Chrom entsprechen. Auf die Mittheilung von Beleganalysen kann hier verzichtet werden; die Methode steht, bei richtiger Ausführung, in der Genauigkeit der Resultate den übrigen Verfahren der Chrombestimmung nicht nach, übertrifft sie aber in Bezug auf rasche und leichte Ausführbarkeit nicht unerheblich.

Hannover, August 1900.

Wasserenteisung und Schnellfiltration.¹⁾

Von Dr. O. Kröhnke.

Die Versorgung von Gemeinden und Orten sowohl als von Einzelwohnstätten und Fabrikbetrieben mit Grundwasser hat in den letzten Jahrzehnten mehr an Bedeutung gewonnen. Aus der Erkenntniss, dass das Wasser ein Hauptträger und Verbreiter von Krankheits-erregern ist, ist das Bestreben zuerst hervorgegangen, solche Wasserquellen aufzu-

suchen und zu verwenden, die aus ihrem Ursprunge keine Keime mit sich führen können und die auf ihrem Wege zum Verbrauch auch keine Gelegenheit finden, durch äussere Beeinflussung Keime zu erhalten. Nach dieser Richtung hin ist das aus bestimmten Tiefen geschöpfte Wasser des Grundwasserstromes dem Oberflächenwasser und dem Wasser aus offenen Brunnen fast stets vorzuziehen, da es durch die natürliche Bodenfiltration vielfach einen solchen Grad der Reinheit im hygienischen Sinne angenommen hat, dass es ohne Weiteres als Genuss- und Wirthschaftswasser brauchbar ist.

Die Schwierigkeiten, das Wasser der Flussläufe in der für den Zweck erforderlichen Reinheit zu erhalten, werden mit zunehmender Schiffahrt und je mehr die Wasserläufe zur Aufnahme der Abwässer und Abfallstoffe bewohnter Orte, Fabriken und Gewerbebetriebe dienen, immer grösser. Aus diesen Gründen und auch weil heute über das Vorkommen und die Erschliessung des Grundwassers bessere Kenntnisse herrschen, lässt man schon vielfach die öffentlichen Gewässer der Schiffahrt und der Wegleitung der Kanalwässer in erster Linie dienen und bezieht den Bedarf an Wasser für die Versorgung der betr. Gemeinden etc. aus dem Grundwasserstrom.

Das Grundwasser, namentlich das in den Ebenen und Küstendistricten, enthält aber oft Eisen in solcher Menge gelöst, dass es weder als Trinkwasser noch für gewisse industrielle Zwecke, z. B. für Färbereien, Bleichereien, Wäschereien Papier-, Leim- und Stärkefabriken u. s. w., unmittelbar verwendbar ist. Ein solches eisenhaltiges Wasser schmeckt tintenartig, verursacht schon bei einem Gehalt von 1 mg Fe im Liter Flecken in der Wäsche, im Papier etc., ausserdem werden nicht selten die Rohrleitungen und Reservoirs verstopft durch Ablagerungen von Eisenschlamm, welcher zeitweise aus den Zapfhähnen an den Verbrauchsstellen herausgespült wird. Sehr oft hat ein eisenhaltiges Grundwasser massenhafte Wucherungen einer Eisenalge, der *Crenothrix polyspora*, zur Folge, welche in langen Fäden das Wasser durchzieht, die Leitung verfilzt und nach ihrem Absterben dem Wasser einen fauligen Geschmack verleiht.

Der oft auftretende Eisengehalt im Grundwasser ist lange Zeit hindurch der Grund mit gewesen, weshalb man das Oberflächenwasser dem Grund- und Quellwasser vorgezogen hat. Die vielen Vortheile des Grundwassers aber wiesen immer darauf hin, Mittel zu schaffen zur Eisenbefreiung, zur Enteisung. Heutzutage ist die Enteisung

¹⁾ A. a. O. S. 346.

²⁾ Vortrag gehalten im Bezirksverein deutscher Chemiker in Hamburg am 25. April 1900.