

231. J. Houben:
Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Eisens.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kriegsschule in Brüssel.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1919.)

Kürzlich ist gezeigt worden¹⁾, daß Schwefeleisen sich als Indicator in der Alkali- und Acidimetrie benutzen läßt und die Lösung von Aufgaben gestattet, bei welchen die gewöhnlichen Indicatoren versagen. So konnte unter anderem ein neues Verfahren der Zinkbestimmung ausgearbeitet werden.

Es hat sich weiterhin ein Weg gefunden, auch das Eisen selbst maßanalytisch zu bestimmen, und zwar sowohl dreiwertiges Eisen für sich als im Gemenge mit Ferro-Eisen und freier Mineralsäure. Zu gleicher Zeit wird hierbei auch die Menge der letzteren ermittelt, was sich bekanntlich durch das gewöhnliche acidimetrische Verfahren nicht erreichen läßt. Denn das über den Neutralpunkt hinaus zugesetzte *n*-Alkali führt zur Bildung von Eisenhydroxyd, welches den Indicator nicht beeinflußt. Auch die lebhafte Färbung der Ferrisalzlösungen ist ein, wenn gleich durch Zusatz von Phosphorsäure zu behebendes Hindernis.

Der Gang des neuen Verfahrens ist theoretisch sehr einfach. Es liege z. B. eine mineralsaure Lösung von Ferro- und Ferrisalz vor. Man füllt die Lösung in einen Meßkolben bis zur Marke auf, zieht mit der Pipette eine bestimmte Menge ab und reduziert durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Ferri- zu Ferrosalz. Dadurch wächst die freie Säure um ein Drittel der ursprünglich im Ferrisalz gebundenen. Man titriert nun nach der früher beschriebenen²⁾ Methode bis zum Umschlag, d. h. bis zum Auftreten von Schwefeleisen, mit *n*-Kali- oder Natronlauge, unter kräftigem Umschwenken der Lösung. Ein zweites Volumen der zu analysierenden Flüssigkeit wird mit Schwefeldioxyd in der Kälte gesättigt, unter fortwährendem Einleiten bis zur völligen Entfärbung erwärmt und sodann die Hauptmenge des Dioxyds durch Kochen verjagt. Man kühl ab und leitet Schwefelwasserstoff ein, wodurch die letzten Reste des Dioxyds unter Schwefelabscheidung zerstört werden. Durch die Reduktion mit Schwefeldioxyd wächst die ursprünglich vorhandene Menge freier Säure um zwei Drittel der im Ferrisalz gebundenen. Denn außer dem aus dem Ferrisalz freigemachten Drittel tritt eine äquivalente Menge Säure infolge der Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefel-

¹⁾ J. Houben, B. 52, 1613 [1919].

²⁾ J. Houben, B. 52, 1617 [1919].

säure auf. Der Unterschied, den eine nunmehr vorgenommene Titration mit der vorhergehenden zeigt, entspricht einem Drittel der im Ferrisalz gebundenen gewesenen. Hieraus läßt sich die vorhandene Menge Ferrisalz und gleichzeitig die Menge freier Säure in der ursprünglichen Lösung berechnen.

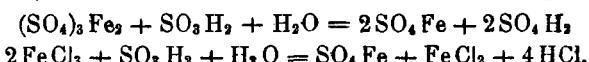
Experimentelles.

Beim Versuche, den oben dargelegten Gedankengang zur maßanalytischen Eisenbestimmung zu verwerten, ergaben sich verschiedene Schwierigkeiten.

Die in der Literatur zu findende Angabe¹⁾), die wäßrige schweflige Säure bzw. Auflösung von SO₃ in Wasser enthalte auch SO₃⁻ und SO₃H⁺, fiel praktisch nicht ins Gewicht. Denn sättigt man Wasser mit Schwefeldioxyd aus einer Bombe und verjagt sodann das Dioxyd durch Kochen, so enthält das Wasser keine in Betracht kommende Menge Schwefelsäure.

Bei einem folgenden Versuch wurde nach dem Wegkochen der Hauptmenge des Dioxyds abgekühl, Schwefelwasserstoff eingeleitet, etwas Ferro-Ammoniumsulfat zugegeben und mit gestellter Natrionalauge bis zum Umschlag d. h. bis zur Schwefeleisenbildung, titriert. Auch hier wurde die Säurezahl 0 gefunden. Es war damit bewiesen, daß unter diesen Verhältnissen bei der Umsetzung der im Wasser verbliebenen Dioxydreste mit Schwefelwasserstoff keine in Betracht kommenden Mengen von Polythionsäuren entstehen. Der bei der Umsetzung sich ausscheidende Schwefel wirkt, wie schon aus der früheren Mitteilung²⁾) hervorgeht, auf die Titration nicht störend.

Dagegen war der Umstand zu berücksichtigen, daß schweflige Säure sich bei Gegenwart von Wasser langsam an der Luft zu Schwefelsäure oxydiert³⁾). Wie verschiedene Versuche zeigten, geht diese Oxydation namentlich bei Gegenwart von Ferrisalz sehr merkbar vor sich, wobei das Ferrisalz in Ferroverbindung übergeht:



Da sich das entstehende Ferrosalz durch Luftpuffuhr in Ferrisalz zurückverwandelt, werden immer neue Mengen Dioxyd in Schwefelsäure übergeführt, und es ließe sich hierauf ähnlich wie beim Kammer-

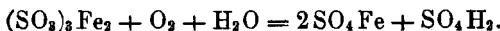
¹⁾ Drucker, Ph. Ch. 49, 579 [1904].

²⁾ J. Houben, B. 52, 1616 [1919].

³⁾ Nach einer Philipps zugeschriebenen Angabe in Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl. Bd. I, 1, 492 [1907].

prozeß ein Verfahren zur kontinuierlichen Oxydation der schwefligen Säure gründen.

Sehr anschaulich zeigt sich dies in folgendem für die Vorlesung geeigneten Versuch: Eisenchloridlösung wird in der Hitze mit Ammoniakwasser gefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendiert und Schwefeldioxyd eingeleitet. Unter Rotfärbung und Bildung von Ferrisulfit geht das Eisenhydroxyd langsam in Lösung. Beim Stehen tritt Entfärbung ein (durch Erwärmen sofort), und beim Eindunsten scheiden sich schöne grüne Krystalle von Ferrosulfat ab. Es hat also sozusagen eine Umlagerung von Ferrisulfit in Ferrosulfat stattgefunden, wobei freie Schwefelsäure auftritt:



Leitet man nach einiger Zeit abermals schweflige Säure ein, so tritt infolge der inzwischen vor sich gegangenen partiellen Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisalz wieder Rotfärbung auf, die einer weiteren Entfärbung Platz macht, wobei der Gehalt der Flüssigkeit an Schwefelsäure wächst.

Aus Vorstehendem ergibt sich, daß der dargelegte Gang der maßanalytischen Eisenbestimmung sich nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln, die eine Oxydation des Schwefeldioxyds ausschließen, einhalten läßt. Sogar wenn mit einem langhalsigen Rundkolben gearbeitet wurde, der eine völlig mit Schwefeldioxyd gesättigte Eisenlösung und über dieser eine Schwefeldioxyd-Atmosphäre enthielt, wurde bei Luftzutritt stets eine sehr merkbare Menge Schwefelsäure gebildet und ein brauchbares Analysenergebnis nicht erzielt. Ganz zufriedenstellende Resultate erhält man jedoch bei folgender Arbeitsweise:

Die abgemessene Menge der Eisenlösung wird in einem Rundkolben mit Wasser auf etwa $\frac{1}{20}$ -Normalität verdünnt und der Kolben mit einem doppeltdurchbohrten Kork verschlossen, der einerseits das Einleitungsrohr für Schwefeldioxyd, anderseits ein kurzes, nach oben zu einer Capillare ausgezogenes Glasrohr trägt. Das Einleitungsrohr taucht fast bis auf den Boden. Man sättigt bei Zimmertemperatur mit Dioxyd (aus einer Bombe oder dergl.) erwärmt unter fortwährendem schwachen Einleiten auf dem Babblech bis zur völligen Entfärbung, zieht das Einleitungsrohr bis über den Spiegel, stellt den SO_2 -Strom ab und kocht, bis der aus der Capillare entweichende Dampfstrom nur noch schwach nach schwefliger Säure riecht. Hierauf verbindet man das Einleitungsrohr mit dem Schwefelwasserstoff-Entwickler, stellt die Flamme ab und kühlst unter Einleiten von Schwefelwasserstoff den Kolben durch Einstellen in Wasser. Nachdem bei Zimmertemperatur vollständige Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff erreicht ist, titriert man mit *n*-Natron- oder -Kalilauge bis zum Eintritt einer

auch bei kräftigem Umschwenken nicht mehr verschwindenden Dunkelfärbung. Inzwischen hat man eine gleiche Menge der Eisenlösung nur mit Schwefelwasserstoff reduziert — wobei die erwähnten Vorsichtsmaßregeln unnötig sind — und der gleichen Titration unterworfen. Die Differenz der beiden Titrationen gibt, mit drei multipliziert, die Anzahl ccm *n*-Ferrisalzlösung, die in der Flüssigkeit vorhanden waren. Zieht man die Differenz von der kleineren der beiden an der Bürette abgelesenen Zahlen ab, so erhält man die Anzahl ccm *n*-Säure, die in der Lösung an Eisen nicht gebunden war.

Soll die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Menge Ferrosalz ebenfalls bestimmt werden, so kann dies nach der bekannten manganometrischen Methode geschehen. Durch drei Titrationen lassen sich somit die drei Bestandteile einer mineralsauren Ferro-Ferrisalzlösung feststellen: Ferrosalz, Ferrisalz und freie Säure.

Volumetrische Bestimmung des Eisengehaltes einer säurefreien Ferrichloridlösung.

39.5732 g Ferrichlorid wurden zu 500 ccm Lösung gelöst und gewichtsanalytisch bestimmt.

$$\begin{array}{rcl} 10 \text{ ccm} & \text{ergaben} & 1.5038 \text{ g AgCl}, \\ 25 & \rightarrow & 0.7107 \text{ } \times \text{ Fe}_2\text{O}_3, 0.7062 \text{ } \times \text{ Fe}_2\text{O}_3. \end{array}$$

Die Analysen zeigen, daß der Chlorgehalt etwas geringer ist als der Formel FeCl_3 entsprach. Denn nach dem Durchschnitt der Chlorbestimmungen befanden sich 1.418 g FeCl_3 in 25 ccm Lösung, nach dem Durchschnitt der Eisenbestimmungen 1.440 g. Nach dem Chlorgehalt entsprachen 25 ccm Lösung somit 26.20 ccm *n*-Ferrichloridlösung, nach dem Eisengehalt 26.61 ccm. Zur völligen Absättigung von 25 ccm der Eisenchloridlösung waren daher 0.41 ccm *n*-Säure nötig. Nach den Chlorbestimmungen waren 28.36 g Eisenchlorid in den 500 ccm Lösung enthalten, nach den Eisenbestimmungen 28.70 g. Nach den Analysen mußte der Wassergehalt der abgewogenen Chloridmenge $39.5732 - 28.506 = 11.0672$ g betragen haben. Denn sie entsprachen einem Gehalt von 18.596 g Cl und 9.910 g Fe.

Nun wurden 25 ccm obiger Lösung mit Schwefelwasserstoff reduziert und mit *n*-Natronlauge bis zur Schwefeleisenbildung titriert. Es wurden verbraucht 8.6 ccm, bei einem Kontrollversuch 8.6 ccm. Nach den gewichtsanalytischen Befunden hätten verbraucht werden sollen $26.20 - \frac{2}{3} \cdot 26.61 = 8.46$ ccm.

Weiterhin wurden zweimal je 25 ccm nach dem oben beschriebenen Verfahren erst mit Schwefeldioxyd, dann mit Schwefelwasserstoff reduziert und je 17.40 ccm *n*-Natronlauge verbraucht. Nach den gewichtsanalytischen Befunden hätten verbraucht werden sollen

$26.20 - \frac{2}{3} \cdot 26.61 + \frac{26.61}{3} = 8.46 + 8.87 = 17.33 \text{ ccm}$. Man sieht, daß die erhaltenen Ergebnisse mit dem Berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

Aus den beiden Befunden erkennt man auch den gewichtsanalytisch ermittelten Mangel an Salzsäure. Denn es ergibt sich: $17.40 - 8.6 = 8.8 \text{ ccm} = \frac{1}{3}$ der vorhandenen Eisenoxydsalzlösung, deren Gesamtmenge biernach $3 \cdot 8.8 = 26.40 \text{ ccm}$ *n*-Lösung beträgt. Und $8.6 - 8.8 = -0.2$. Es fehlten hiernach 0.2 ccm *n*-Säure, während die Gewichtsanalyse 0.41 ccm berechnen läßt.

Volumetrische Eisenbestimmung in einer mineralsauren Ferrisalzlösung unter gleichzeitiger Ermittlung des Säuregehalts.

25 ccm der obigen Eisenchloridlösung wurden mit 5 ccm *n*-Schwefelsäure versetzt, dann mit Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, wie vorhin beschrieben, reduziert. Bei der darauf folgenden Titration wurden 22.40 ccm *n*-Natronlauge verbraucht.

25 ccm der gleichen, mit 5 ccm *n*-Schwefelsäure versetzten Eisenchloridlösung verbrauchten, nur mit Schwefelwasserstoff reduziert, 13.50 ccm *n*-Natronlauge.

Daraus berechnet sich: $22.40 - 13.50 = 8.9 \text{ ccm} = \frac{1}{3}$ der vorhandenen Menge *n*-Eisenoxydsalzlösung, die somit 26.70 ccm betragen mußte, und $13.50 - 8.9 = 4.60 \text{ ccm}$ freier Mineralsäure. Berücksichtigt man, daß nach dem Ergebnis der Gewichtsanalysen 0.41 ccm der zugesetzten *n*-Schwefelsäure zur Absättigung des Eisenchlorids zu dienen hatten, so entspricht das Resultat genau der Theorie. Denn es konnten also höchstens $5.0 - 0.41 = 4.59 \text{ ccm}$ freie *n* Säure vorhanden sein.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist offenbar nur in solchen Fällen anwendbar, bei welchen durch Kochen kein Verlust an Mineralsäure infolge Verflüchtigung eintritt. Handelt es sich um schwefelsaure Lösungen, so ist eine solche nicht zu befürchten. Aber auch salzsaure Flüssigkeiten sind bei genügender Verdünnung und der beschriebenen Arbeitsweise verwendbar, wie die mitgeteilten Zahlen zeigen. Unbrauchbar ist das Verfahren bei Anwesenheit anderer oxydabler Substanzen außer der Ferroverbindung. Denn in solchem Falle tritt natürlich infolge der Oxydation der schwefeligen Säure eine entsprechende Menge Schwefelsäure auf.