

### 83. Friedrich L. Hahn und Heinrich Windisch: Die maß-analytische Bestimmung dreiwertigen Eisens und die des Kupfers bei Gegenwart von Eisen.

[Aus d. Chem. Inst. d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. Januar 1922.)

Während Eisen in der zweiwertigen Form mit Permanganat leicht gemessen werden kann, bietet die unmittelbare Messung dreiwertigen Eisens gewisse Schwierigkeiten. Man hat mehrfach versucht, die Reaktion zwischen Eisen(III)-salz und Thiosulfat, die zu Eisen(II)-salz und Tetrathionat führt, hierfür zu verwenden; dies scheitert aber an der geringen Geschwindigkeit dieser Reaktion und der Schwierigkeit der Endpunktsbestimmung<sup>1)</sup>. Durch zahlreiche Versuche konnten wir nochmals feststellen, daß auf keinem der bisher vorgeschlagenen Wege Ergebnisse erhalten werden, die bei den unvermeidlichen Abweichungen in den Versuchsbedingungen unter sich und mit der Theorie einwandfrei übereinstimmen.

Bekanntlich können Eisen(III)-salze jodometrisch bestimmt werden, aber nur mit einem sehr großen Aufwand an Jodid und an Zeit. Die Reaktion  $\text{Fe}^{+++} + \text{J}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + \text{J}$  ist umkehrbar. Das würde allein nichts schaden, da ja bei der Bestimmung das freigemachte Jod durch das Thiosulfat entfernt, also das Gleichgewicht weiter nach rechts verschoben wird. Die Umsetzung verläuft aber überdies so langsam, daß sich das Gleichgewicht während der Bestimmung nicht schnell genug wieder herstellt. Man muß also von vornherein so viel überschüssiges Jodid zugeben, daß die Umsetzung praktisch vollständig werden kann, und das Gemisch vor Luft und Licht geschützt so lange stehen lassen, bis sie es wirklich geworden ist. Das macht die Bestimmung langwierig und sehr teuer. Nun verläuft die Umsetzung von Kupfer(II)-salzen mit Jodiden zu Kupfer(I)-salz und freiem Jod augenblicklich, anderseits setzt sich bekanntlich Kupfer(I)-salz mit Eisen(III)-salz sofort zu Kupfer(II)-salz und Eisen(II)-salz um. Es war also anzunehmen, daß ein ganz geringer Zusatz von Kupfer(I)-jodid zu dem Reaktionsgemisch die Umsatzgeschwindigkeit von Eisen(III)-salz und Jodid außerordentlich steigern würde, so weit, daß es genügen müßte, dem zu bestimmenden Eisen(III)-salz nur wenig Jodid zuzusetzen und das frei gewordene Jod sofort mit Thiosulfat wegzunehmen. Tatsächlich kann man mit einem geringen Bruchteil der sonst erforderlichen Jodidmenge und ohne Wartezeit Eisen(III)-salze bestimmen, wenn auf 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lösung nur 0.2 mg Kupfer anwesend sind; beliebig größere Kupfermengen stören nicht. Natürlich ist es nicht nötig, isoliertes Kupfer(I)-jodid zu verwenden; man setzt einfach der zu benutzenden Kaliumjodid-Lösung ein wenig Kupfersulfat und Stärke zu, nimmt die Blaufärbung mit Thiosulfat weg und verwendet die entstehende Aufschwemmung. Die Bestimmung vorläuft so rasch und glatt, daß eine einmal eingestellte Eisen(III)-lösung entschieden jetzt das zuverlässigste und bequemste Mittel zum Einstellen und Überprüfen von Thiosulfat-Lösungen ist.

<sup>1)</sup> siehe z. B. Oudemans, Fr. 6, 129 [1867] und die Kritik von Gintl, Z. Ang. 15, 398 [1902].

Vor Chromat hat sie den Vorzug, nach farblos umzuschlagen, vor Jod und Permanganat den unbegrenzten Haltbarkeit, vor diesen allen und vor Jodat den der Billigkeit durch ganz geringen Jodverbrauch. Es soll noch festgestellt werden, ob etwa sogar ein wägbares Eisen(III)-salz als Urmaß für Thiosulfat-Lösungen in Betracht kommt. Eisen-ammonium-alaun enthält ja meist geringe Mengen von Verunreinigungen und verwittert etwas<sup>2)</sup>. Es erscheint aber denkbar, daß dies bei dem außerordentlich hohen Äquivalentgewicht ohne Einfluß bleibt. An sich würde ja ein Äquivalentgewicht von 482, gegenüber 49 bei Kaliumbichromat, einen weiteren, bedeutenden Vorzug darstellen.

Es war danach klar, daß man in Gemischen von Kupfer(II)- und Eisen(III)-salz die Summe beider ohne weiteres würde bestimmen können. Das ist bisher übersehen worden. So schreibt z. B. Wöber in einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>3)</sup> über die Bestimmung des Eisens im Kupfervitriol vor, nach Zusatz von viel Kaliumjodid das Gemisch verschlossen 20 Min. stehen zu lassen; man kann aber sofort titrieren. Es ist schon lange bekannt, daß man durch Zusatz von Phosphaten das Eisen unwirksam machen und das Kupfer allein bestimmen kann; aber es fehlt eine sichere Angabe über die Menge des benötigten Phosphats; ein starker Zusatz von dem meist verwandten Pyrophosphat soll sogar die Kupfer-Bestimmung erschweren können. Unsere Versuche haben ergeben, daß ein mäßiger Zusatz von Orthophosphat und Phosphorsäure das Eisen vollkommen unwirksam macht und die Kupfer-Bestimmung nicht im geringsten beeinflußt.

Die Kupfer-Bestimmung erfordert die Anwendung recht großer Jodidmengen. Um sie zu verringern hat Zechini<sup>4)</sup> vorgeschlagen, der Kupferlösung zunächst Rhodanid und einen gemessenen Überschuß an Thiosulfat zuzufügen und diesen dann mit Jod zurückzumessen. Anscheinend unabhängig davon hat Bruhns<sup>5)</sup> gefunden, daß man nach Zugabe von viel Rhodanid und wenig Jodid unmittelbar mit Thiosulfat messen kann. Die Genauigkeit dieses Verfahrens und seine Anwendbarkeit bei Gegenwart von Eisen(III)-salz soll gelegentlich nachgeprüft werden<sup>6)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Die Eisen(III)-Lösung wurde zunächst gewonnen, indem eine frische Lösung von reinstem Eisen(II)-ammonium-sulfat durch Auflösen einer Spur Zink von Spuren etwa vorhandenen Eisen(III)-salzes befreit und dann mit Permanganat oxydiert wurde. Wurde nun die Eisen(III)-Lösung mit Jodid gemessen, so fand man auf diesem Wege das Stärkeverhältnis der Permanganat- zur Thiosulfat-Lösung. Dies Verhältnis kann aber auch bestimmt werden, indem man die Permanganat-Lösung unmittelbar in überschüssige angesäuerte Jodid-Lösung fließen läßt. Die Übereinstimmung der auf beiden Wegen gefundenen Werte zeigt die Genauigkeit der Eisen-Bestimmung. Die angewandten Lösungen waren ungefähr  $n_{10}$ .

<sup>2)</sup> vergl. S. 600, Anm. 7.

<sup>3)</sup> Z. Ang. 35, 336 [1922]; ebenso Ley, Ch. Z. 41, 763 [1917].

<sup>4)</sup> C. 1899, I 1085, empfohlen auch von Incze, Fr. 54, 252 [1915].

<sup>5)</sup> Zentralbl. f. d. Zucker-Ind. 25, Nr. 34, 39 [1917]; 26, Nr. 3 [1918]; Fr. 59, 337 [1920]; vergl. auch Schoorl und Kolthoff, Pharm. Werkbl. 54, 949 [1917]; 55, 39, 344 [1918]; C. 1922, II 832; 1918, I 477.

<sup>6)</sup> Nach Incze, a. a. O., stören 20% Eisen(II)-sulfat im Kupfervitriol die Kupfer-Bestimmung nicht, danach sollte Eisen(III)-salz mitbestimmt werden.

## Vergleichung der Lösungen.

Unmittelbar: 20 ccm  $\text{KMnO}_4 = 20.4$  ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Quotient = 1.02. Die Messung wurde mehrfach wiederholt ohne bemerkbare Abweichung.

Über die Eisenlösung. Es wurden verbraucht

zur Oxydation	27.41	27.40	28.00	28.10	5.72	6.90	7.40 ccm $\text{KMnO}_4$ ,
zur Reduktion	27.95	28.00	28.55	28.65	5.83	7.05	7.55 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,
statt d. ber.	27.96	27.95	28.56	28.66	5.82	7.04	7.55 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,
Abweichung	-0.01	+0.05	-0.01	-0.01	+0.01	+0.01	0.00 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Die Abweichungen liegen also durchweg in den Grenzen der Meßgenauigkeit.

Um festzustellen, wie weit der Jodid- und der Kupfer-Zusatz vermindert werden kann, wurde eine Eisen(III)-Lösung zunächst unter Zusatz von viel Kupfer und Jodid mit Thiosulfat gemessen und dann die zugesetzten Mengen vermindert. Die Eisenlösung enthielt 49.92 g Eisen-ammonium-alaun im Liter, die Thiosulfat-Lösung wurde nach den beiden oben angegebenen Verfahren als  $\frac{n}{10} \cdot 1.009$  gefunden. Es wurden zu 10 ccm Eisenlösung 2 mg Kupfer als Sulfat gegeben. Verbraucht wurden bei Zusatz von

625	500	250	175	175	150	125 mg KJ.
10.25	10.25	10.25	10.25	10.25	8.70	7.30 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <sup>7)</sup> .

Bei den letzten beiden Bestimmungen trat nur für kurze Zeit Entfärbung ein, die Lösung bläute bald nach, wie auch sonst bei ungenügendem Jodid-Zusatz. Bei allen anderen Versuchen blieb die Lösung bis zum Verbrauch des letzten Tropfens Thiosulfat stark blau und nachher lange farblos. Ohne Kupfer-Zusatz würde etwa 20-mal so viel Jodid erforderlich sein.

Wurden 20 ccm Eisenlösung mit 350 mg Jodid, also der gerade hinreichenden Menge, versetzt, so konnte der Kupfer-Zusatz bis auf 0.2 mg vermindert werden, ohne daß ein Unterschied bemerkbar wurde.

## Kupfer und Eisen.

Um die Wirkung des Eisens aufzuheben, verwendet man am einfachsten eine Lösung von Natriumphosphat, der man *p*-Nitrophenol und dann Phosphorsäure bis zur Entfärbung zusetzt. Gibt man hiervon soviel zu einer neutralen oder schwach sauren Eisenlösung, daß 2 Mol. Phosphat auf 1 Mol. Eisen kommen, so ist das Eisen sicher unwirksam <sup>8)</sup>. Liegt eine stark saure Eisenlösung vor, so kann man abstopfen oder Phosphat ohne Phosphorsäure anwenden oder mehr von dem Gemisch zugeben. Ob sich dabei Eisen(III)-phosphat ausscheidet oder die Lösung klar bleibt, ist gleichgültig. Die Kupfer-Bestimmung wird durch den Phosphat-Zusatz nicht beeinflußt. Es wurden je eine  $\frac{n}{6}$ -Kupfersulfat-

<sup>7)</sup> Nach der Einstellung sollten 10.35 ccm gebraucht werden; ob die Abweichung auf einer Verunreinigung des Eisensalauns oder auf einer Abweichung der Maßgefäße beruht, wurde zunächst nicht untersucht, da es nur darauf ankam, die Konstanz des Verbrauchs bei vermindertem Jodid-Zusatz nachzuweisen.

<sup>8)</sup> Versetzt man je 2 ccm  $\frac{n}{10}$ -Eisensalaun-Lösung mit wachsenden Mengen Phosphat-Gemisch und darauf mit der kupferhaltigen Kaliumjodid-Stärke-Lösung, so kann man auf  $\frac{1}{10}$  ccm genau erkennen, wieviel Phosphat nötig ist, um die Jod-Ausscheidung zu verhindern.

und Eisenalaun-Lösung hergestellt und einzeln mit Thiosulfat gemessen. Bei der Kupferlösung machte es nicht den geringsten Unterschied, ob sie dabei mit Schwefelsäure oder mit Phosphorsäure angesäuert wurde. Dann wurden Gemische beider Lösungen in stark wechselnden Mengen hergestellt und ohne und mit Phosphat-Zusatz gemessen; stets wurde im ersten Fall die der Summe, im zweiten nur die dem Kupfer entsprechende Menge Thiosulfat verbraucht.

#### 84. Franz Fischer: Über Steinkohlen-Urteer und seine Überhitzungsprodukte. Bemerkungen zu der Arbeit von F. Schütz<sup>1)</sup>.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 19. Januar 1923.)

Vor kurzem veröffentlichte F. Schütz in diesen Berichten eine Arbeit, betitelt »Zur Kenntnis des Urteeres«. Seine Ergebnisse stehen in wesentlichen Punkten, z. B. bzgl. der Zusammensetzung des Steinkohlen-Benzins und des Vorkommens der Carbolsäure im Widerspruch mit dem, was meine Mitarbeiter W. Gluud, P. K. Breuer und ich vor mehreren Jahren in den »Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle« veröffentlicht haben<sup>2)</sup>.

Wir fanden damals, daß das Steinkohlen-Benzin nur wenig aromatische Kohlenwasserstoffe enthielt (höchstens 3% Benzol), daß es ein so geringes spez. Gew. besitzt ( $d_{15}^0$ : 0.718—0.720 für die Fraktion 60—100°), wie russisches Benzin<sup>3)</sup> und erst unter —100° gefriert<sup>4)</sup><sup>5)</sup>. Im Gegensatz hierzu berichtet Hr. Schütz, daß sein Benzin vorwiegend aromatische Kohlenwasserstoffe enthält und nur nebenbei hydro-aromatische.

Ferner stellten wir fest, daß der Steinkohlen-Urteer fast gar keine Carbolsäure enthält, sondern nur höhere Homologe. Hr. Schütz findet dagegen in seinem Urteer sogar mehr Carbolsäure, als im Kokerei-Teer vorhanden ist. Dies sind Widersprüche, die zweifellos der Aufklärung bedürfen.

Ich bezweifle nicht im mindesten die Richtigkeit der einzelnen Befunde des Hrn. Schütz, glaube aber nicht, daß die Verschiedenheit der von ihm bzw. von uns benutzten Steinkohlen genügt, die Differenz aufzuklären, sondern ich bin durch das Studium der Schütz'schen Arbeit zu der Überzeugung gekommen, daß er nicht wie wir einen bei möglichst niedriger Temperatur hergestellten Urteer untersucht hat, sondern ein Überhitzungsprodukt eines solchen.

<sup>1)</sup> B. 56, 162 [1923].

<sup>2)</sup> Abh. Kohle in den ersten drei Bänden.

<sup>3)</sup> Abh. Kohle 2, 327 [1917]. Dessen Dichte ist nach Markownikoff für die Fraktion 60—100°  $d_{15}^0$ : 0.7290.

<sup>4)</sup> Abh. Kohle 2, 331 [1917]. Die Fraktion 60—100° war bei —80 bis —90° noch dünnflüssig, bei —120° dickflüssig.

<sup>5)</sup> Abh. Kohle 2, 327 [1917] steht folgende Fußnote, die auch hier wichtig ist: »Bei der Vakuum-Destillation der Steinkohle haben Jones und Wheeler Pentan und Hexan, aber kein Benzol nachgewiesen. Aus einer Kannelkohle hat schon vor längerer Zeit Schorlemmer, A. 125, 103 [1863], ähnliche Produkte erhalten. Daß aber ohne Anwendung des Vakuums und mit gewöhnlichen Humuskohlen Benzin erhalten werden kann, war bisher nicht bekannt.«