

Zur Kenntnis des Eisenstoffwechsels.

I. Mitteilung.

Methodisches.

Quantitative Bestimmung geringer Eisenmengen.

Von

Friedrich Jahn, cand. med.

Mit einer Kurvenzeichnung im Text.

(Aus dem chemischen Laboratorium des physiologischen Instituts der Universität Leipzig.)

(Der Redaktion zugegangen am 19. September 1911.)

Die Bestimmung geringer Eisenmengen in organischen Substanzen setzt eine exakte Veraschungsmethodik voraus. Die trockne Veraschung erfordert sehr viel Zeit, ständige Beobachtung und große Übung, und sichert doch nicht gegen Verluste durch Verspritzen, durch ungenügende Verbrennung oder durch Verflüchtigung¹⁾ von Eisen in der Form des Chlorids beim Abrauchen der trockenen Asche mit Salzsäure. Demgegenüber bedeutet die von A. Neumann²⁾ eingeführte feuchte Veraschung einen großen Fortschritt. Sie gestattet zwar nicht, die Gesamtasche zu bestimmen, vermeidet aber absolut sicher Verluste durch Verspritzen, Verflüchtigung und ungenügende Verbrennung. Man kann sie in kurzer Zeit ausführen und gleichzeitig beliebig viele Veraschungen vornehmen. Voraussetzung ist allerdings eine peinlichst genaue Prüfung der anzuwendenden Säuren auf Eisengehalt. Es genügt nicht, etwa 5—10 ccm der betreffenden Säure nach Verdünnung mit Wasser mit Rhodankalilösung zu prüfen. Man bekommt meist keine oder nur eine äußerst schwache

¹⁾ Kunkel, Pflügers Arch., Bd. 50, S. 4 (1891), und de Koninck, Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. 39, S. 515 (1900).

²⁾ Über die Technik der feuchten Veraschung siehe A. Neumann, Diese Zeitschrift, Bd. 37, S. 115 (1902/03), Bd. 43, S. 32 (1904/05), und Aron in Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 1, S. 372—390 (1910).

Rötung, auch wenn die zu prüfende Säure eisenhaltig ist. Außerdem gibt Salpetersäure öfters eine starke Reaktion, ohne indessen besonders große Mengen Eisen zu enthalten.

Diese Rötung, die denselben Farbenton wie die Eisenreaktion hat, rührt von der Gegenwart von salpetriger Säure her.¹⁾ Nitrite, mit Schwefelsäure und Rhodankalilösung versetzt, geben eine intensive Rötung, auch wenn sie eisenfrei sind. Diese Reaktion ist selbst in starker Verdünnung noch deutlich.

Die Prüfung der Säuren hat infolgedessen nur Wert bei Untersuchung einer größeren Säuremenge. Zu diesem Zwecke verdampft man eine größere Menge derselben, etwa 500 ccm, in einer Platinschale oder einem Kjeldahl-Kolben auf 5 bis 10 ccm und bestimmt nun in dieser Menge quantitativ das Eisen mit der später zu beschreibenden Methode. Die Salpetersäure versetzt man nach dem Eindampfen mit einer genau abgemessenen Menge (10—20 ccm) konzentrierter Schwefelsäure, deren Eisengehalt bestimmt ist, und erhitzt dann bis zum Übergang schwefeliger Dämpfe. Man läßt dann abkühlen, gibt 100—150 ccm destilliertes Wasser hinzu und erhitzt wieder bis zum Übergang schwefeliger Dämpfe. Dies ist notwendig, um alle Salpetersäure zu vertreiben, da deren Gegenwart die Bestimmung des Eisens stark beeinträchtigen würde. Bei der Bestimmung des Eisengehaltes der Salzsäure (die aber bei der feuchten Veraschung nicht gebraucht wird) verfährt man ebenso, nur braucht man das zweite Eindampfen mit Wasser nicht vorzunehmen, da es hier nur darauf ankommt, etwaiges Ferrosalz durch die sich zersetzende Schwefelsäure zu oxydieren; die Gegenwart von Salzsäure hat, wie später gezeigt wird, auf die Bestimmung des Eisens bei Anwendung des unten angegebenen Verfahrens keinen Einfluß. Daß tatsächlich Ferrosalz durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure vollständig oxydiert wird, ergibt sich daraus, daß schon nach kurzer Zeit starken Kochens einer Ferrolösung mit konzentrierter Schwefelsäure die Ferricyankalireaktion nicht mehr auftritt, durch Zugabe einer reduzierenden Lösung (Titantrichlorid) aber sofort positiv wird.

¹⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem., 2. Aufl., Bd. 1, S. 1010 (1886).

Ich fand nun in den als purissimum gelieferten Säuren, berechnet auf 1 l Säure:

1 l H ₂ SO ₄ konz.	= 0,1045 mg Fe
1 » HCl (spez. Gew. 1,19)	= 0,1080 » »
1 » HNO ₃ (» » 1,4)	= 0,1704 » »

Diese Werte erscheinen vielleicht gering, sie fallen aber doch ins Gewicht, wenn man gezwungen ist, größere Mengen Substanz zu veraschen, und dementsprechend ziemlich viel Säure braucht, besonders dann, wenn man nach Neumanns¹⁾ Vorschlag bei Veraschung von Milch diese vorher mit dem vierten Teil konzentrierter Salpetersäure mischt, eindampft und erst dann das eigentliche Säuregemisch zur Veraschung hinzugibt, oder wenn man nach Aron²⁾ zur Vermeidung eines allzugroßen Schwefelsäureüberschusses im Verlauf der Veraschung häufig konzentrierte Salpetersäure zugibt. Jedenfalls gestattet die vorherige Bestimmung des Eisengehaltes der Säuren ein genaueres Arbeiten und die Verwendung auch stärker eisenhaltiger Säuren. Man hat nur nötig, die zur Veraschung angewandten Säuremengen genau abzumessen und die dieser Menge entsprechende Eisenmenge vom endgültigen Wert abzuziehen. Wie mir die Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, auf meine Anfrage mitteilte, ist nur Schwefelsäure völlig eisenfrei zu erhalten, Salzsäure nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, wodurch sie wesentlich verteuert wird.

Für die Wahl der Methode für die Eisenbestimmung sind m. E. folgende Gesichtspunkte in Betracht zu ziehen.

Die Methode muß:

1. exakt arbeiten, auch in weniger geübten Händen,
2. rasch arbeiten,
3. möglichst wenig Manipulationen mit der zu bestimmenden Substanz erfordern, um Verluste durch Fällungen, Filtrieren, öfteres Überfüllen in andere Gefäße usw. zu vermeiden,
4. die Bestimmung anderer wichtiger Elemente (K, Na, Ca, Mg, P) in derselben Analysesubstanz gestatten.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 43, S. 33 (1904/05).

²⁾ l. c.

Bei Zugrundelegung dieser Gesichtspunkte kommen m. E. nur maÑanalytische Methoden in Betracht, besonders; da es sich oft um Eisenmengen von weniger als 1 mg handelt.

Als maÑanalytische Methoden stehen uns zur Verfügung zur:

Bestimmung des Eisens in der Ferroform: die Permanganat- und die Kaliumdichromatmethode,

Bestimmung des Eisens in der Ferriform: die jodometrische Bestimmung, die Zinnchlorürmethode nach Fresenius und die später genauer zu erörternde Titanochloridmethode nach Knecht und Hibbert.

Ich wandte mich zunächst zu der Permanganatmethode. Die Kaliumdichromatmethode steht ihr als Tüpfelmethode an Genauigkeit nach und kam deshalb nicht in Betracht. Für die erforderliche Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz kommen Zinnchlorür nach Zimmermann-Reinhardt,¹⁾ Zink, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Betracht. Zinnchlorür ist nicht anwendbar, da bei geringen Eisenmengen die Lösungen nicht oder nur ganz schwach gefärbt sind und sich infolgedessen der Endpunkt der Reduktion nicht erkennen läßt. Außerdem wirken aber nach Meineke²⁾ und Skrabal,³⁾ was noch wichtiger ist, auf das zur Beseitigung des Zinnchlorürüberschusses zugesetzte Merkurichlorid, das zu unlöslichem Merkurchlorid reduziert wird, Ferrisalze und Permanganat oxydierend ein.

Die drei anderen Reduktionsmittel: Zink, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure haben den gemeinsamen Nachteil, daß die Reduktion sehr lange dauert. Butterfield⁴⁾ gibt an, daß die vollständige Reduktion von 10 mg Fe durch Zink drei Stunden in Anspruch nimmt. Eigene Versuche bestätigen dies. Das Zink ist nach Skrabal⁵⁾ sehr schwer völlig frei von Eisen und reduzierenden Substanzen (Kohlenstoff) zu erhalten. Eine Bestimmung des Eisengehaltes und des Reduktionsvermögens

¹⁾ Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem., Bd. II, 4. Aufl., 1907, S. 475.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. 39, S. 323 (1900).

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. 42, S. 393 (1903).

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 62, S. 219 (1909).

⁵⁾ l. c., S. 390.

in einer Durchschnittsprobe gibt keine Gewähr für völlige Gleichmäßigkeit des Materials. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, deren völlige Entfernung nach der Reduktion unumgänglich ist, bedürfen zu ihrer Vertreibung längere Zeit. Ich fand in zahlreichen Versuchen, daß selbst nach zweistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff und Entfernung desselben durch Kochen unter Durchleiten von Kohlensäure die Reduktion nicht ganz vollständig war, obgleich nur Eisenmengen von 2,5 bis 10,0 mg Fe angewendet wurden. Wahrscheinlich wird durch das anhaltende Kochen die in der Lösung befindliche Schwefelsäure in geringen Mengen zersetzt und dadurch etwas Ferrosalz oxydiert. Dementsprechend ergab die Titration mit Permanganat nicht übereinstimmende Werte. Außerdem wird durch den ausgeschiedenen Schwefel nach Skrabal¹⁾ stets Schwefel-eisen mitgerissen. Bei der starken Verdünnung der Permanganatlösung nimmt ihre Färbekraft ziemlich stark ab. Bei einem Titer von 1 ccm $\text{KMnO}_4 = 0,25$ mg Fe war zur erkennbaren Rötung von 100 ccm kalten, destillierten Wassers 0,2—0,3 ccm KMnO_4 -Lösung nötig; im Verein mit den anderen Fehlerquellen der Permanganatmethode fällt dieser Faktor sehr in die Wagschale.

Die Methoden zur Bestimmung des Eisens in der Ferriform haben den Vorteil, daß eine Reduktion des durch die feuchte Verbrennung vollständig oxydierten Eisens sich erübrigt; ein großer Gewinn an Genauigkeit und Zeit. Im einzelnen ergibt sich für die verschiedenen Methoden folgendes:

1. Die jodometrische Bestimmung des Eisens erfordert eine Trennung des Eisens von den anderen Elementen, welche die Titration beeinflussen. Neumann²⁾ bedient sich hierbei seines Zinkreagens bei der von ihm modifiziertem Mohrschen Methode. 20 ccm von diesem Reagens entsprechen 5—6 mg Fe; für eine Bestimmung soll man soviel von der zu analysierenden Substanz nehmen, daß darin ca. 2—3 mg Fe enthalten sind. Bei sehr geringen Eisenmengen gibt man vor der Titration ein genau abgemessenes Quantum von der zur

¹⁾ l. c., S. 390.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 37, S. 123 (1902/03).

Titerstellung benutzten Eisenlösung hinzu und bestimmt dann die Eisenmenge aus der Differenz. Nun hat man aber häufig im voraus gar keinen Anhaltspunkt für die etwa vorhandene Eisenmenge, z. B. in Nahrungsmitteln, in pathologisch veränderten Organen (bei Stauungszuständen) usw. Man kennt also nicht die jeweils notwendige Menge des Zinkreagens. Nach Neumann wirkt ein großer Überschuß Zinkreagens durch die große Menge in den Niederschlag übergehende Phosphorsäure auf die jodometrische Bestimmung ein und macht sie ungenau. Ferner kommt es nach Aron¹⁾ zuweilen vor, daß der Zinkniederschlag ein gelbliches Aussehen hat. Es ergeben sich dann abweichende Resultate, und die Analyse ist verloren.

Von prinzipieller Bedeutung ist das Verfahren bei der Titration. Die Jodstärkereaktion, ohne Zweifel eine der empfindlichsten Reaktionen der analytischen Chemie, ist abhängig von der Gegenwart von Jodwasserstoff oder von löslichen Jodiden und deren Konzentration. Bei $n/10$ -Jodlösung spielt der Einfluß der Jodidkonzentration keine große Rolle, bei $n/100$ -Lösung sind die entstehenden Fehler nach Treadwell²⁾ bereits beträchtlich; a fortiori wachsen sie bei noch verdünnteren Lösungen, etwa $n/250$, wie sie Neumann anwendet. Wenn man bei der Bestimmung möglichst genau dieselbe Konzentration einhält wie bei der Titerstellung, kann man diese Fehler sehr verringern. Doch ist es nicht immer leicht, diese Verhältnisse zu realisieren. Von Wichtigkeit ist ferner strenge Vermeidung von Säureüberschuß. Neumann³⁾ gibt hierfür selbst genaue Anweisungen, er unterläßt es aber leider, auf den Einfluß der Konzentration hinzuweisen. Ich bekam daher bei der Prüfung von Neumanns Methode sehr ungenaue Resultate und fand dies von Butterfield⁴⁾ bestätigt. Dieser Autor schreibt: «Die Resultate sind nämlich in hohem Grade von der Acidität der Lösung und der Temperatur, sowie von der Art der Titration des Endpunktes abhängig. Man braucht sich daher nicht zu wundern, wenn

¹⁾ l. c., S. 415, Anm. 3.

²⁾ l. c., S. 501 ff. u. S. 521.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 43, S. 34 (1904/05).

⁴⁾ l. c., S. 218.

man nach den abweichenden Vorschriften von F. Mohr, Treadwell und Neumann verschiedene Resultate erhält. Nach zahlreichen Versuchen haben wir die Reaktion so sehr von der Temperatur und dem Salzgehalt der Lösung abhängig gefunden, daß wir die jodometrische Bestimmung des Eisens mit $n/250$ -Thiosulfat ganz aufgegeben haben. Jedenfalls ist die jodometrische Bestimmung nur bei ganz exaktem Arbeiten brauchbar und erfordert ein hohes Maß Kritik und Erfahrung.

In letzter Zeit sind von Klinikern und Physiologen verschiedene Fragen der Physiologie und Pathologie mit der Neumannschen Methode bearbeitet worden. Hierher gehören die Arbeiten von K. Bürker, Die physiologischen Wirkungen des Höhenklimas (Pflügers Arch., Bd. 105, S. 480 [1904]), A. Schmidt und O. David, Über die therapeutische Verwendung sauerstoffarmer Luft beim Menschen (Münch. med. Wochenschr. 1911, S. 939), L. Asher, Die Funktion der Milz (Deutsch. med. Wochenschr. 1911, S. 1252). Für sie alle gelten die Einwände, die gegen die jodometrische Methode geltend gemacht wurden. Speziell gegen die Arbeit von Schmidt und David lassen sich außerdem noch sehr gewichtige Bedenken erheben, für die ich als Gewährsmann Neumann¹⁾ selbst anführen kann. Er sagt: «Die hier beschriebene Eisenbestimmung ist nur für solche Fälle berechnet, bei denen es sich, wie bei physiologischen Untersuchungen meistens, nur um sehr kleine Eisenmengen (höchstens 5—6 mg) handelt». Schmidt und David arbeiteten aber mit Eisenmengen von ca. 13—24 mg Eisen. Ferner braucht man für diese Menge 80—100 ccm Zinkreagens. Wie erwähnt, wird durch die große Menge Phosphorsäure, die in den Niederschlag übergeht, die jodometrische Bestimmung ungenau.

2. Die Bestimmung des Eisens nach Fresenius²⁾ mittels Zinnchlorür als Reduktionsmittel beruht auf demselben Prinzip wie die gleich zu beschreibende Titanochloridmethode. Da zur Rücktitrierung des überschüssigen Zinnchlorürs Jod-

¹⁾ Arch. f. (Anat. u.) Physiol., 1905, S. 212. Anm.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 1, S. 26, u. Lehrbuch. 6. Aufl., Bd. II, S. 288.

lösung benutzt wird, so sind gegen diese Methode dieselben Einwände zu erheben wie gegen Neumanns Methode.

3. Da die bisher angeführten Methoden nicht zum Ziele führten, wandte ich mich zu der von K. Knecht und E. Hibbert¹⁾ angegebenen Bestimmungsmethode des Ferri-eisens mittels Titanochlorid. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Versetzt man eine saure Ferrilösung mit Titanochlorid, so erfolgt in der Kälte sofort Reduktion zu Ferrosalz:



Es entsprechen also 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -n-TiCl₃ = $\frac{0}{20} = 0,8$ g

Sauerstoff = $\frac{\text{Fe}}{10} = 5,585$ g Fe. Die ursprüngliche Methode

ist sehr einfach. Zur Herstellung der Titanochloridlösung benutzt man die im Handel befindliche, elektrolytisch gewonnene 15%ige Titanochloridlösung. Man versetzt sie mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure, kocht einige Minuten, um etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff zu vertreiben, und verdünnt mit dem zehnfachen Volumen ausgekochten Wassers. Um die Lösung gegen Luftyxidation zu schützen, bewahrt man sie in einer Flasche auf, die einerseits mit einem Wasserstoffapparat, andererseits mit einer Bürette verbunden ist, und setzt die Lösung unter Wasserstoffatmosphäre. Nach Treadwell kann man auch statt Wasserstoff Kohlensäure benutzen. Ich hatte dies zuerst getan; es zeigte sich aber, daß die Kohlensäure Unzuträglichkeiten mit sich bringt. Die Lösung sättigt sich mit Kohlensäure, infolgedessen entweichen beim Titrieren Kohlensäurebläschen, da der Atmosphärendruck geringer ist als der Druck der Kohlensäure in der Vorratsflasche.

Zur Titerstellung der Titanochloridlösung benutzt Knecht eine oxydierte Ferroammonsulfatlösung, Treadwell eine empirische, mit Blumendraht hergestellte Ferrichloridlösung. Die Titerstellung geschieht folgendermaßen: Man mißt ein bestimmtes Quantum der Eisenlösung ab in ein Becherglas und läßt dann unter Einleiten von Kohlensäure in das Becherglas die Titanochloridlösung zufließen. Wenn die Eisenlösung ziem-

¹⁾ Berl. Ber., Bd. 36 (1903), S. 1551; Treadwell, l. c., S. 529.

lich entfärbt ist, titriert man tropfenweise weiter, indem man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung herausnimmt und mit Rhodankalilösung prüft. Sobald keine Rötung mehr eintritt, ist die Titration beendet. In einer spätern Mitteilung¹⁾ gibt Knecht an, man soll der Lösung von Anfang an Rhodankali in beträchtlichem Überschuß zusetzen und bis zum Verschwinden der roten Farbe titrieren. Die Bestimmung wird dadurch vereinfacht und beschleunigt.

Die Ausführung der Eisenbestimmung geschieht genau so wie die Titerstellung.

Bei der Prüfung der Titanochloridmethode zur Bestimmung geringer Eisenmengen mußte vorerst die Frage über die Wahl der Titersubstanz Erledigung finden. Zunächst benutzte ich Ferroammonsulfatlösung von genau bekanntem Gehalt. Da dieses Salz sich jedoch durch Umkrystallisieren schwer reinigen läßt, und auch sonst Bedenken gegen seine Anwendung bestehen,²⁾ sah ich mich nach anderen Titersubstanzen um. Blumendraht ist seines schwankenden Eisengehaltes wegen nicht anwendbar. Auch das elektrolytisch hergestellte Eisen, das Treadwell³⁾ empfiehlt, hat nicht allgemeine Anerkennung gefunden. Die Ansichten über seine Verwertbarkeit sind jedenfalls sehr geteilte. Brandt⁴⁾ schlug nun als Titersubstanz chemisch reines Eisenoxyd vor, das schon vorher von H. Wdowiszewski⁵⁾ empfohlen worden war. Wdowiszewski verwendet ein noch Hydroxyd enthaltendes Produkt, dessen Wassergehalt vor der Titerstellung bestimmt werden muß. Brandt benutzt dagegen wasserfreies, bis zur Gewichtskonstanz geglühtes Eisenoxyd. Dieses wird aus möglichst reinem, insbesondere kobaltfreiem Eisen hergestellt und gereinigt.⁶⁾ Die

¹⁾ Berl. Ber., Bd. 40 (1907), S. 3824.

²⁾ Skrabal, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 42, S. 394, 1903. und Bd. 43, S. 97 (1904).

³⁾ Treadwell, l. c., S. 77.

⁴⁾ Brandt, Chemiker-Zeitung, Bd. 32, S. 812, 830, 840 und 851 (nach Bericht von H. Weber, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 48 S. 703 (1909).

⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 42, S. 183 (1903).

⁶⁾ Die Einzelheiten der Reinigungsmethode s. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 48, S. 706 (1909).

Firma C. A. F. Kahlbaum bringt garantiert chemisch reines Eisenoxyd zur Titerstellung in den Handel. Die Methode der Titerstellung mit diesem Material ist ohne Zweifel einwandfrei. Die Herstellung der Titerlösung geschah folgendermaßen: Zunächst wurde das Eisenoxyd fünf Stunden auf 150° C. erhitzt, um jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen. Darauf wurden $0,14297 \text{ g}^1$) F_2O_3 , entsprechend $0,1 \text{ g Fe}$ mit 20 cm konzentrierter Schwefelsäure mit ca. 200 cm destillierten Wassers im Kjeldahl-Kolben erhitzt unter Benutzung des Siegfriedschen Schüttelapparates, um das Stoßen der Flüssigkeit zu vermeiden. Man läßt öfters erkalten und füllt das verdampfte Wasser nach. Beim Eindampfen bildet sich eine grünliche, dickflüssige Masse, die sich durch Verdünnen mit Wasser und Erhitzen klar löst. Die Lösung des Eisenoxydes erfolgt in verdünnter Schwefelsäure rascher als in konzentrierter. Man kocht so lange, bis alles Eisenoxyd gelöst ist, was mehrere Stunden dauert. Nach dem Abkühlen spült man die Lösung in einen Literkolben und füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. 1 cm der Lösung enthält dann $0,0001 \text{ mg Fe}$. Nach Fertigstellung der Titerlösung prüft man sie mit Ferricyankalilösung, die man aus mehrmals abgespülten Ferricyankalikrystallen frisch hergestellt hat (Ferricyankali verwandelt sich beim längeren Lagern durch Staub an der Oberfläche teilweise in Ferrocyanali²) und gibt dann mit Ferrisalzen Blaufärbung) auf Gegenwart von Fe^{++} . Ich habe niemals Fe^{++} nachweisen können. Sollte es jemals der Fall sein, so muß eine neue Lösung hergestellt werden, da sicher dann eine Verunreinigung vorliegt.

Die eigentliche Prüfung der Methode zur Anwendung auf geringe Eisenmengen geschah folgendermaßen: 10 cm konzentrierter 15% iger Titanochloridlösung wurden mit 10 cm reinsten Salzsäure (spez. Gew. $1,19$) in einem möglichst kleinen Becherglas (um durch Verringerung der Oberfläche die Oxydation durch den Luftsauerstoff möglichst hintanzuhalten) einige Zeit schwach gekocht und die Dämpfe mit Bleipapier auf

¹) Atomgewichtstabelle 1910 nach Küster: Logarithm. Rechen-tafeln, 10. Aufl., 1910.

²) Treadwell, l. c., S. 490, Anm.

Schwefelwasserstoff geprüft. Ich fand niemals H_2S . Sollte aber H_2S nachzuweisen sein, so muß man bis zum Verschwinden der H_2S -Reaktion kochen. Darauf kühlt man die Lösung möglichst rasch ab, füllt sie in eine 2 l-Flasche und gibt 2000 ccm ausgekochtes und vollständig abgekühltes Wasser hinzu. Man verbindet nun, wie oben beschrieben, die Flasche mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens durch zwei Glasröhren einerseits mit einem Wasserstoffapparat, andererseits mit der Bürette, die auch ihrerseits mit dem Wasserstoffapparat in Verbindung steht. Den Gummistopfen reinigt man nach Knechts Angabe öfters mit einem mit Toluol befeuchteten Lappen, um die Diffusion des Luftsauerstoffes möglichst auszuschalten. Die Glasröhre, die der Titanlösung den Wasserstoff zuführt, muß bis auf den Boden der Vorratsflasche reichen, damit der austretende Wasserstoff die Titanlösung passieren muß und dadurch Oxydation durch Luft möglichst vorbeugt. Natürlich reicht auch die andere Glasröhre, die die Titanlösung mit der Bürette verbindet, bis auf den Boden der Vorratsflasche, da sie ja als Heber wirken soll, eine Anordnung, die jedem vom Arbeiten mit Normalnatronlauge oder Normalbarytlösung her bekannt ist. Hervorheben muß ich, daß die Herstellung der Lösung nur in kaltem Zustande geschehen darf. Bei der Mischung einer heißen konzentrierten Titanochloridlösung mit heißem Wasser entsteht eine kolloidale, opaleszierende Flüssigkeit, die diesen Zustand dauernd bewahrt und nicht zu verwenden ist.

Da der Wasserstoff, wie man ihn im Kippschen Apparat entwickelt, stets H_2S enthält, wie wiederholte Prüfungen ergeben haben, so reinigt man ihn durch eine Kaliumpermanganatlösung. Aus der leichten Oxydierbarkeit des Titanochlorids durch den Luftsauerstoff ergibt sich als erster Grundsatz bei der Titration: Sauerstofffreie Atmosphäre. Sie wird leicht erreicht durch Einleiten von Kohlensäure in das Gefäß mit der zu bestimmenden Lösung. Man hat nur darauf zu achten, daß die Auslaufspitze der Bürette in die CO_2 -Atmosphäre hineinragt. Als recht praktische Titriergefäße bewähren sich die gewöhnlichen Absaugekolben. Man verbindet den seitlichen An-

satz mit dem Kohlensäureapparat durch einen längeren Schlauch. Das ist viel handlicher, als wenn man im Flaschenhals noch das Zuleitungsrohr für die Kohlensäure neben der Auslaufspitze der Bürette hat.

Nachdem durch zahlreiche Vorversuche die eben dargelegten Punkte klargestellt und somit etwaige Fehlerquellen beseitigt waren, wurde mit der Titration begonnen. 20 ccm einer nach den obigen Angaben hergestellten Ferrisulfatlösung, entsprechend 2 mg Fe, wurden in eine Saugflasche abpipettiert und dazu 100 ccm luftfreies Wasser, 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5 ccm einer 10%igen Rhodankalilösung¹⁾ und unter Kohlensäureatmosphäre Titantrichloridlösung zugegeben. Luftfreies Wasser bereitet man sich, indem man den für die Titration nötigen Kohlensäureapparat durch ein T-Rohr mit einer mehrere Liter fassenden, mit destilliertem Wasser gefüllten Flasche verbindet. Das Einleitungsrohr für die Kohlensäure reicht bis auf den Boden der Flasche. Die Entnahme des Wassers geschieht durch eine zweite bis auf den Boden der Flasche reichende, als Heber wirkende Glasröhre, die man durch einen Quetschhahn verschließt. Um den Endpunkt der Entfärbung genau zu erkennen, wurde die Saugflasche auf eine weiße Porzellanplatte gesetzt. Eine gleiche Platte bildete im rechten Winkel zu der ersten den Hintergrund. Es ergab sich, daß die Entfärbung der Lösung allmählich beginnt und langsam fortschreitet. Nach dem Zugeben der Titanochloridlösung dauerte es längere Zeit, bis keine weitere Entfärbung mehr eintrat. Und besonders gegen Ende der Titration war es nicht zu erkennen, ob man nicht schon zuviel Titanochlorid zugesetzt hatte. Das Resultat zahlreicher Versuche war folgendes: je nachdem man die Titanlösung rasch in kurzen Pausen zufließen ließ oder aber sie ganz langsam in langen Abständen zugab, wurden mehr oder weniger Kubikzentimeter Titanochlorid verbraucht. Beispielsweise wurden für 2 mg Eisen bei einer Temperatur von 12° C. verbraucht bis zur völligen Entfärbung der Lösung:

¹⁾ Zur Herstellung der Lösung wurde das reinste Kahlbaumsche Präparat (*Zur Analyse mit Garantieschein*) benutzt.

13,4 ccm TiCl_3 -Lösung: Dauer der Titration: 2 Minuten

9,3 „ „ „ „ „ 6 „

Zur Beschleunigung der Reaktion wurde die Lösung auf 70°C . erwärmt. Die Entfärbung findet bei dieser Temperatur sehr rasch statt, und demgemäß erhielt ich zunächst gute Resultate. 2 mg Fe wie oben titriert ergaben bei wiederholten Versuchen bei ziemlich rascher Titration Werte, die zwischen 9,3 und 9,5 ccm TiCl_3 lagen. Bei weiteren Versuchen ergaben sich aber zuweilen sehr bedeutende Differenzen. Ich bekam Werte von 7,5, 3,5, ja sogar 1,9 ccm TiCl_3 für 2 mg Eisen. Die Ursache für diese Abweichungen liegt darin, daß sich Rhodankalilösung in der Hitze bei Gegenwart von Schwefelsäure zersetzt.¹⁾ Es bildet sich dabei NH_3 und Kohlenoxy-sulfid, COS , das sich in Wasser löst und dabei in CO_2 und H_2S zerfällt.²⁾ Mit Bleipapier kann man leicht H_2S nachweisen. Es ist klar, daß dadurch eine erhebliche Reduktion von Ferrisulfat stattfindet. Die großen Differenzen erklären sich einfach daraus, daß je nach zufälligen Umständen verschieden lange Zeit erhitzt wurde, und infolgedessen verschiedene große Eisenmengen reduziert wurden.

Durch genügend langes Erhitzen einer Ferrilösung mit Rhodankali kann man alles Eisen reduzieren, sodaß die Lösung farblos wird und sich erst durch Zugabe neuer Eisenlösung wieder rötet. Auch beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung wieder durch Oxydation des Ferrorhodamids.

Nachdem der Weg, die Reaktionsgeschwindigkeit durch höhere Temperatur zu beschleunigen, sich als ungangbar erwiesen hatte, wurde versucht, die Reduktion des Eisens durch Titanochlorid katalytisch zu beschleunigen. Zusatz von NaCl , um die Ionisation des Ferrisulfates und des Titanotrichlorids zurückzudrängen, war erfolglos. Als Katalysatoren wurden angewendet: Aluminiumchlorid, Mangansulfat, Kobaltsulfat, Nickelsulfat, Zinksulfat, Platinchlorid, Uranylacetat; aber durchwegs ohne Erfolg. Auf Grund einer Arbeit von Jean Piccard³⁾ über die kata-

¹⁾ Beilstein, l. c., S. 1008.

²⁾ Beilstein, l. c., S. 720.

³⁾ Berl. Ber., Bd. 42, S. 4341 (1909).

lytische Wirkung von Säuren auf die Reduktion organischer Farbstoffe durch Titanochlorid wurden Weinsäure, Oxalsäure, Cyankalium und Calciumfluorid auf ihre katalytische Wirkung geprüft. Piccard gibt in seiner Arbeit keine genauen Daten, er scheint sich nur auf subjektive Schätzungen verlassen zu haben. Ich konnte bei keiner der erwähnten Substanzen eine Reaktionsbeschleunigung erkennen. Möglich ist immerhin, daß sich bei genauer Untersuchung mit zuverlässigen Methoden Unterschiede ergeben. Für vorliegende Arbeit ist dies ohne Belang. Möglicherweise ist ein Einfluß von Cyankalium vorhanden, doch läßt sich ohne objektive Messung kein sicheres Urteil abgeben. Bei der Giftigkeit des entweichenden Cyanwasserstoffes wäre auch eine dauernde Anwendung von Cyankalium nicht ratsam. Es ist übrigens wahrscheinlich, daß, wenn sich ein katalytisch beschleunigender Einfluß der betreffenden Stoffe wirklich nachweisen ließe, das darauf beruhen würde, daß sich komplexe Salze¹⁾ des Eisens und Titans mit den verschiedenen Substanzen bilden und hierdurch der Reaktionsverlauf modifiziert wird.

Wie erwähnt, findet das Titanochlorid auch zur Reduktion organischer Verbindungen Verwendung, und Knecht²⁾ hat es zur quantitativen Bestimmung organischer Farbstoffe benutzt. Es wurde versucht, derartige Farbstoffe für vorliegenden Zweck zu verwerten. In Betracht kamen Methylenblau und indigschwefelsaures Natrium. Es waren verschiedene Wege gangbar. Man konnte

1. nach Feststellung des Titors einer empirischen Farblösung zu der Eisenlösung (ohne Rhodankali) eine bestimmte Menge der Farblösung zusetzen und bis zum Verschwinden der Farbe titrieren. Aus der Differenz hätte man die für das Eisen verbrauchte Titanochloridmenge berechnen können, allerdings nur unter der Annahme, daß bei der Reduktion zuerst das Eisen und dann die Farblösung reduziert würde. Diese Annahme konnte dadurch bewiesen werden, daß eine Methylenblaulösung,

¹⁾ Jacoby in Abegg's Handb. d. anorg. Chem., Bd. 3, 2. Abt., S. 417 (1909).

²⁾ Berl. Ber., Bd. 38, S. 3319 (1905); Bd. 40, S. 3819 (1907).

die durch Titanochlorid völlig reduziert und farblos geworden ist, auf Zusatz von Ferrilösung sich wieder bläut. Das Methylenblau oxydiert sich also wieder auf Kosten des Eisens, das dabei in die Ferroform übergeht, ob allerdings quantitativ, bleibt unentschieden. Aber auch hier zeigte sich schon bei der Titerstellung der Farblösung, daß die Reaktion in der Kälte sehr langsam verläuft, sodaß man leicht übertitriert.¹⁾ Auch Erwärmung auf 70° C., die hier ohne schädigende Wirkung ist, hatte keinen Erfolg, ebensowenig die obenerwähnten Katalysatoren. Ohne Einfluß war auch das von Knecht bei der Farbstofftitration benutzte Seignettesalz.

Ein anderer Weg war, daß man

2. versuchte, den Überschuß von zugesetztem Titanochlorid durch Methylenblaulösung zurückzutitrieren. Aber auch hier war der Endpunkt der Reaktion, das Auftreten der Bläuung durch Methylenblau, sehr unscharf zu erkennen. Es entsteht ganz allmählich eine ganz feine Bläuung, die nur sehr langsam zunimmt. Also auch auf diese Weise war nicht vorwärts zu kommen. Dieselben Versuche wurden mit indigschwefelsaurem Natron wiederholt, mit demselben Resultat.

Beim Durcharbeiten der Literatur fand ich den Hinweis, daß man das unverbrauchte dreiwertige Titan durch Ferrisalzlösung rücktitrieren kann. A. Stähler²⁾ gibt in einer Arbeit über die volumetrische Bestimmung des Hydroxylamins mittels dreiwertigen Titans an, daß man auch Permanganat oder Kaliumdichromat benutzen könne. Knecht und Hibbert benutzen eingestellte Eisenammonialösung zum Rücktitrieren bei der Bestimmung des Wasserstoffsperoxyds³⁾ und bei der Bestimmung von Nitrokörpern.⁴⁾

Zunächst versuchte ich, den Titanüberschuß durch Permanganat wegzutitrieren. Aber schon der Vorversuch, eine Permanganatlösung gegen Titantrichloridlösung einzustellen, ergab ungenügende Resultate, wie folgende Übersicht zeigt:

¹⁾ Siehe hierüber auch Wichern, Diese Zeitschrift, Bd. 57, S. 368 (1908).

²⁾ Berl. Ber., Bd. 37, S. 4732 (1904).

³⁾ Berl. Ber., Bd. 38, S. 3324 (1905).

⁴⁾ Berl. Ber., Bd. 40, S. 3820 (1907).

10 ccm Permanganatlösung	verbrauchten	9,25 ccm	TiCl ₃
10 »	»	9,45 »	»
5 »	»	4,2 »	»
5 »	»	4,5 »	»

Die Reaktion verläuft hier ziemlich rasch, die Gefahr des Übertitrierens ist gering. Durch einige Tropfen Permanganat trat Rotfärbung der Lösung ein. Denselben negativen Erfolg hatte der Versuch, Titanlösung durch Permanganatlösung bis zu bestehenbleibender Rötung zu titrieren.

Erst die Rücktitration mit der als Titerlösung benutzten Eisenlösung, eigentlich der nächstliegende Gedanke, ergab brauchbare Werte. Die Vorversuche bestanden darin, daß zu einer bestimmten Menge Titanlösung nach Zugabe von Rhodankalilösung unter Kohlensäureatmosphäre solange Eisenlösung zugeköpft wurde, bis eine dauernde Rötung der Lösung eintrat. Der Endpunkt ist sehr scharf zu erkennen. Jeder einfallende Tropfen der Eisenlösung färbt die Flüssigkeit schwach rötlich. Die Entfärbung tritt anfangs rasch, später langsamer ein. Man gibt dann die Eisenlösung langsam in kleinen Tropfen zu. Wenn die Rötung fünf Minuten bestehen bleibt, ist die Titration beendet. Die Auslaufspitze der Burette für die Eisenlösung wie auch für die Titanlösung muß möglichst fein sein, um möglichst kleine Tropfen zu bekommen. 1 ccm soll ungefähr 30 Tropfen geben.

Die Eisenrhodanreaktion ist sehr empfindlich. Durch 0,1 ccm Eisenlösung entsprechend 0,01 mg Fe wurde eine Lösung, die in 100 ccm 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5 ccm 40%ige Rhodankalilösung enthielt, deutlich gerötet. Unter Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt, war die Lösung nach 60 Minuten nahezu farblos. Doch genügte 1 Tropfen Eisenlösung, um wieder deutliche Rötung hervorzurufen. Die Empfindlichkeit ist also um ein mehrfaches größer als die einer Permanganatlösung mit höherem Titer. Man vergleiche hierüber das auf S. 312 über die Färbekraft der Permanganatlösung in starker Verdünnung Gesagte.

Die Titerstellung geschieht nun folgendermaßen:

Man mißt 10 ccm der Eisenlösung, entsprechend 1 mg Fe.

aus einer Bürette in eine Saugflasche ab und gibt 100 ccm luftfreies Wasser, 5 ccm reinste konzentrierte Schwefelsäure und nach dem Abkühlen 5 ccm einer 40%igen Rhodankalilösung hinzu. Durch das Ansatzrohr der Saugflasche leitet man Kohlensäure ein und läßt nun langsam die Titanlösung eintropfen bis zur völligen Entfärbung der tiefroten Lösung. Nun liest man die verbrauchten Kubikzentimeter Titanlösung ab und gibt nun solange Eisenlösung hinzu, bis eine mindestens 5 Minuten bestehen bleibende Rötung eintritt. Dabei muß ununterbrochen Kohlensäure eingeleitet werden. Die verbrauchten Kubikzentimeter Eisenlösung addiert man zu den 10 ccm Eisenlösung hinzu und berechnet daraus den Titer der Titanlösung.

Beispiel: 10 ccm Eisenlösung, entsprechend 1 mg Fe, werden durch 7,75 ccm Titanlösung völlig entfärbt. Der Überschuß der Titanlösung erfordert 4,3 ccm Eisenlösung (0,43 mg Fe) bis zum Bestehenbleiben der Rötung, also entsprechen 14,3 ccm Eisenlösung (1,43 mg Fe) 7,75 ccm Titanlösung, oder 1 ccm Titanlösung = 1,845 ccm Eisenlösung = 0,1845 mg Fe.

Die Bestimmung des Eisens einer Lösung geschieht folgendermaßen: Man fügt der Lösung 5 ccm reinste Schwefelsäure und nach dem Erkalten 5 ccm 40%iger Rhodankalilösung hinzu, setzt unter Kohlensäureatmosphäre und titriert mit Titanlösung bis zum Verschwinden der Farbe. Der Überschuß der Titanlösung wird mit Eisenlösung wegtitriert bis zu dauernder Rötung. Der Wert der verbrauchten Eisenlösung wird von der aus der verbrauchten Titanlösung berechneten Eisenmenge abgezogen.

Beispiel: Bis zur Entfärbung einer unbekanntes Eisenlösung werden verbraucht 20 ccm Titanlösung, entsprechend 3,690 mg Fe bei Zugrundelegung des Titors aus vorigem Beispiel. Zur Rücktitrierung der überschüssigen Titanlösung verbräuche man 3,2 ccm Eisenlösung. Also ist der wahre Eisengehalt der Lösung: $3,690 - 0,32 \text{ mg Fe} = 3,370 \text{ mg Fe}$.

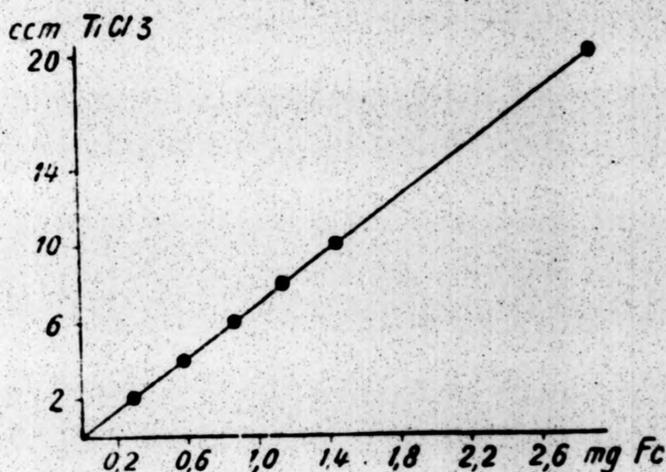
Zur scharfen Erkennung der Rötung benutzt man die oben S. 319 erwähnten Porzellanplatten. Daß man für möglichst gutes Licht sorgen muß, ist selbstverständlich.

Nachdem also durch die Rücktitrierung des Titanüber-

schusses durch die Titerlösung eine scharfe Erkennung des Endpunktes der Reaktion ermöglicht war, wurde die Methode einer genauen Prüfung unterworfen.

Zunächst war festzustellen, ob der Verlauf der Reaktion $2 \text{TiCl}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{HCl} = 2 \text{TiCl}_4 + 2 \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ bei verschiedenen Mengen Titanochlorid immer in gleichen quantitativen Verhältnissen erfolgte. Folgende Versuchsreihe ermöglicht die Entscheidung der Frage. Verschiedene genau abgemessene Mengen Titanochloridlösung wurden unter Kohlendioxidatmosphäre zu je 100 ccm luftfreien Wassers, das 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5 ccm 40%ige Rhodankalilösung enthielt, zugegeben und durch Eisenlösung bis zu bestehen bleibender Rötung titriert. Für steigende Mengen Titanlösung ergaben sich folgende Eisenwerte:

				Der gefundene Wert ist das ... fache vom Wert für 2 ccm Titanlösung (0,29 mg Fe)
2 ccm Titanlösung =	2,9 ccm Eisenlösung =	0,29 mg Fe		1,000
4 » » =	5,85 » » =	0,585 » »		2,017
6 » » =	8,77 » » =	0,877 » »		3,024
8 » » =	11,65 » » =	1,165 » »		4,017
10 » » =	14,57 » » =	1,457 » »		5,024
20 » » =	29,05 » » =	2,905 » »		10,017



Der geradlinige Verlauf der Kurve zeigt, daß zwischen der Menge angewandter Titanlösung (x) und der verbrauchten Eisenmenge (y) eine einfache Beziehung besteht von der Form: $y = cx + C$. Die Konstante C dieser linearen Funktion ist

im vorliegenden Falle = 0; denn ein Blick auf die Kurve zeigt, daß diese im Nullpunkt des Koordinatensystems beginnt. Die Konstante c variiert je nach dem Konzentrationsgrade der Titanlösung. In der hier angegebenen Versuchsreihe ist $c = 1,45$, wie sich nach den Methoden der Differenzenrechnung leicht ermitteln läßt. Für die steigenden Mengen Titanlösung sind mit Absicht Multipla von 2 gewählt worden. Die Berechnung der Eisenwerte als Multipla des Eisenwertes für 2 ccm Titanlösung läßt dadurch leicht erkennen, daß diese Multipla im Verhältnis der natürlichen Zahlen zueinander stehen, also im einfachsten mathematischen Verhältnis. Damit dürfte die oben gestellte Frage im bejahenden Sinne entschieden sein. Gleichzeitig scheint mir aber damit der Beweis erbracht zu sein, daß die oben angegebene Reaktion bei der beschriebenen Art des Titrierens vollständig verläuft (wenigstens für analytische Zwecke). Jedenfalls ist das Gleichgewicht der Reaktion stark nach rechts verschoben, entgegen der Ansicht von Wiegand,¹⁾ der behauptet, daß Titanisalz neben kleinen Mengen Ferrisalz und viel Ferrosalz bestehen könnte.

Weiterhin war zu untersuchen, ob die Menge und Konzentration des Rhodankalis von Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist. Über die Wirkung steigender Mengen Rhodankali bei gleichbleibender Konzentration gibt folgende Versuchsreihe Aufschluß. Es wurde eine Lösung hergestellt, die in 100 ccm luftfreien Wassers 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 10 ccm 40%ige Rhodankalilösung = 4,0 g festes Rhodankalium enthielt. Zu steigenden Mengen dieser Lösung, entsprechend steigenden Rhodankalimengen, wurden 10 ccm Eisenlösung = 1 mg Fe hinzugefügt und nun der Eisengehalt der Lösung bestimmt. Der Titer der Titanlösung betrug für 1 ccm Titanlösung = 0,2037 mg Fe.

50 ccm Lösung = 2 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,75 ccm
Titanlösung — 1,15 ccm Eisenlösung = 1,056 mg Fe.
100 ccm Lösung = 4 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,40 ccm
Titanlösung — 1,00 ccm Eisenlösung = 1,000 mg Fe.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 21, S. 516, 1882, und Jacoby, l. c. S. 417.

150 ccm Lösung = 6 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,40 ccm Titanlösung - 0,90 ccm Eisenlösung = 1,010 mg Fe.
200 ccm Lösung = 8 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 6,30 ccm Titanlösung - 2,80 ccm Eisenlösung = 1,003 mg Fe.
250 ccm Lösung = 10 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,60 ccm Titanlösung - 1,30 ccm Eisenlösung = 1,010 mg Fe.
300 ccm Lösung = 12 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,35 ccm Titanlösung - 1,15 ccm Eisenlösung = 0,975 mg Fe.
350 ccm Lösung = 14 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,25 ccm Titanlösung - 0,85 ccm Eisenlösung = 0,984 mg Fe.

Diese Tabelle zeigt, daß die Menge des vorhandenen Rhodankaliums, soweit sie über 2 g beträgt, ohne Belang für den Verlauf der Reaktion ist; sie zeigt ferner, wie auch die weiteren Tabellen, daß auch verschiedene Flüssigkeitsmengen keinen Einfluß haben. Der verhältnismäßig große Fehler von 5,6% bei 50 ccm Lösung ist dadurch bedingt, daß sich bei der geringen Menge Flüssigkeit der Beginn der Rötung schlecht erkennen läßt.

Die nächste Übersicht stellt die Verhältnisse bei steigender Rhodankalikoncentration dar. In 100 ccm schwefelsäurehaltigem luftfreien Wassers waren steigende Mengen Rhodankalium enthalten. (Mit steigender Rhodankalikoncentration steigt bei dieser Versuchsanordnung natürlich auch die Rhodankalimenge, die aber, wie die vorhergehende Tabelle zeigt, ohne Einfluß ist.) Der Titer war: 1 ccm Titanlösung = 0,20277 mg Fe.

100 ccm Wasser, enthaltend 0,2 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,8 ccm Titanlösung - 1,05 ccm Eisenlösung = 1,070 mg Fe.

100 ccm Wasser, enthaltend 0,4 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 6,05 ccm Titanlösung - 1,60 ccm Eisenlösung = 1,066 mg Fe.

100 ccm Wasser, enthaltend 1,0 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,6 ccm Titanlösung - 1,3 ccm Eisenlösung = 1,005 mg Fe.

100 ccm Wasser, enthaltend 2,0 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,5 ccm Titanlösung - 0,85 ccm Eisenlösung = 1,030 mg Fe.

100 ccm Wasser, enthaltend 4,0 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,4 ccm Titanlösung - 0,80 ccm Eisenlösung = 1,014 mg Fe.

100 ccm Wasser, enthaltend 8,0 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 6,9 ccm Titanlösung - 3,75 ccm Eisenlösung = 1,023 mg Fe.

100 ccm Wasser, enthaltend 10,0 g Rhodankali + 10 ccm Eisenlösung = 5,3 ccm Titanlösung - 0,65 ccm Eisenlösung = 1,009 mg Fe.

Die beiden ersten Werte sind mit einem Fehler von 6,6 bzw. 7% behaftet. Dies liegt daran, daß bei der geringen Rhodankalikoncentration die Färbung beim Rücktitrieren mit

Eisenlösung nur sehr gering ist und dadurch der Endpunkt der Reaktion unscharf zu erkennen ist. Bei ein- und mehrprozentiger Rhodankalikonzentration gibt jeder einfallende Tropfen Eisenlösung eine starke Rötung. Die Erfahrung hat mich gelehrt, daß am geeignetsten und für alle Zwecke ausreichend eine ungefähr 40%ige Rhodankaliumlösung ist, von der man für die Titration 5 ccm = 2 g Rhodankalium benutzt.

In diesen Versuchen hat sich gezeigt, daß je nach Menge und Konzentration des Rhodankaliums die Farbe der zu titrierenden Lösung verschieden rot ist. Es hängt dies, wie sich aus den Untersuchungen von Krüss¹⁾ ergibt, damit zusammen, daß sich je nach der angewandten Menge Rhodankalium mehrere leicht zersetzliche Rhodaneisendoppelsalze bilden, deren Farbe von dem Dissoziationsgrad abhängig ist. Es entstehen Salze, die auf 2 Atome Eisen 6 CNS-Gruppen, 6—18 KCNS-Gruppen und 4—8 H₂O-Gruppen enthalten. Wie sich aus den angegebenen Versuchsreihen ergibt, hat aber die Farbe auf die scharfe Erkennung des Endpunktes der Titration keinen Einfluß.

Die nächste Versuchsreihe gibt Antwort auf die Frage: Gibt die Methode bei verschiedenen großen Eisenmengen brauchbare Werte? Zu je 100 ccm einer Lösung, die 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5 ccm 40%ige Rhodankalilösung enthielt, wurden steigende Mengen Eisenlösung zugegeben, dann der Eisengehalt der Lösung bestimmt und der absolute und relative Fehler berechnet.

Ange- wendet mg Fe	Titan- lösung ccm	Eisen- lösung ccm	Ge- funden mg Fe	Absoluter Fehler mg Fe	Relativer Fehler in %	Titer der Titanlösung ccm mg Fe
0,2	= 2,0	— 0,35	= 0,192	— 0,008	— 4,0	1 = 0,1135
0,5	= 5,0	— 2,10	= 0,4975	— 0,0025	— 0,5	1 = 0,1415
0,8	= 8,0	— 0,90	= 0,818	+ 0,018	+ 2,25	1 = 0,1135
1,0	= 9,0	— 1,65	= 0,95	— 0,05	— 5,0	1 = 0,1250
2,0	= 18,0	— 4,80	= 2,0099	+ 0,0099	+ 0,50	1 = 0,1383
4,0	= 36,0	— 9,60	= 4,0198	+ 0,0198	+ 0,50	1 = 0,1383
5,0	= 50,0	— 1,55	= 5,0115	+ 0,0115	+ 0,23	1 = 0,1033
6,0	= 56,0	— 1,35	= 6,221	+ 0,221	+ 3,68	1 = 0,1135
8,0	= 60,0	— 3,70	= 8,12	+ 0,12	+ 1,50	1 = 0,1415
10,0	= 72,0	— 1,00	= 10,088	+ 0,088	+ 0,88	1 = 0,1415

¹⁾ Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, 1891. S. 174—183, und Dammer, Handb. d. anorg. Chem., Bd. 3, 1893, S. 380.

Die Resultate dieser Versuche zeigen, daß auch kleine Eisenmengen genügend exakt zu bestimmen sind. Der relative Fehler schwankt zwischen 0,23% und 5,0%. Durch Ausschaltung einer erst im späteren Verlauf der Arbeit gefundenen Fehlerquelle (Unterlassung des Umschüttelns der Titanlösung vor dem Titrieren) dürfte sich der Fehler noch weiter erniedrigen, hierüber siehe weiter unten. Die Fehlerwerte sind daher im allgemeinen als Maximalfehlerwerte anzusehen.

Von hohem Interesse war ferner der Einfluß verschiedener Anionen und Kationen auf den Reaktionsverlauf. Von den gewöhnlichen Säuren war Salpetersäure von vornherein ihrer starken Oxydationskraft wegen auszuschließen. Die Verhältnisse bei großem Salzsäure- und Schwefelsäureüberschuß zeigt die folgende Tabelle. Sie gibt an, wieviel Kubikzentimeter konzentrierte Salz-¹⁾ bzw. Schwefelsäure in 100 ccm einer Lösung enthalten waren, die gleichzeitig 10 ccm 40%ige Rhodankalilösung enthielt.

Zu je 100 ccm dieser Lösung wurden 10 ccm Eisenlösung = 1 mg Fe hinzugegeben und dann der Eisengehalt der Lösung bestimmt.

Gehalt der Lösung an Säure	Gefunden für 1 mg Fe							
H ₂ SO ₄	Titanlösung	Eisenlösung		Absoluter Fehler	Relativer Fehler	Titer der Titanlösung		
ccm	ccm	ccm	mg Fe	mg Fe	in %	ccm	mg Fe	
0	8,0	— 0,95	= 0,995	— 0,005	— 0,5	1	= 0,13636	
5	8,8	— 2,00	= 1,000	± 0,000	± 0,0	1	= 0,13636	
25	8,0	— 0,45	= 1,045	+ 0,045	+ 4,5	1	= 0,13636	
HCl								
40	8,65	— 1,60	= 1,015	+ 0,015	+ 1,5	1	= 0,13636	

Die Tabelle zeigt, daß sowohl bei verschieden großem Schwefelsäure- als auch bei großem Salzsäureüberschuß die Genauigkeit der Methode keine Einbuße erleidet.

Nach zahlreichen orientierenden Einzelversuchen wurden alle diejenigen Kationen und Anionen bezüglich ihrer Einwirkung auf die Reaktion geprüft, die normalerweise im Tier- und Pflanzenreich vorkommen. Von besonderem Interesse war der

¹⁾ Spez. Gew. 1,2.

Einfluß der Phosphorsäure, denn sie hebt die Färbung der Eisenrhodanverbindungen auf.¹⁾ Durch Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure tritt aber die Färbung sofort wieder auf und die Reaktion ist wieder sehr empfindlich. Es wurde nun eine Lösung hergestellt, die die gewöhnlichen Anionen und Kationen in dem Mengenverhältnis enthielt, wie es in Verbrennungsaschen pflanzlicher und tierischer Substanzen vorkommt. Die Lösung enthielt: $\text{KCl} = 7,5 \text{ g}$, $\text{CaSO}_4 = 7,0 \text{ g}$, $\text{MgO} = 2,0 \text{ g}$, $\text{Na}_2\text{PO}_4 = 12,0 \text{ g}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0,5 \text{ g}$, $\text{AlCl}_3 = 2,0 \text{ g}$, $\text{MnSO}_4 = 1,5 \text{ g}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 2,0 \text{ g}$ HCl (spez. Gew. 1,2) $100,0 \text{ g}$ im Liter. Die Salzsäure wurde zur Lösung des CaSO_4 zugegeben. Bor, Aluminium, Mangan und Silicium kommen zwar nur in geringen Mengen in organischen Substanzen vor, sind aber doch fast stets vorhanden. Die Lösung gab mit Rhodankali schwache Rötung, war also nicht eisenfrei. In der Annahme, daß die angeführten Anionen und Kationen keinen Einfluß auf die Reaktion haben würden (nach den Ergebnissen der Vorversuche), wurde zunächst der Eisengehalt der Lösung in 100 ccm bestimmt und dann steigende Mengen der Lösung mit 10 ccm Eisenlösung = 1 mg Fe versetzt und der Eisengehalt bestimmt. Wenn die oben gemachte Annahme nicht zutraf, dann mußten sich mit steigender Menge Lösung die Eisenwerte entsprechend ändern. Es wurde so verfahren, daß nach Zugabe des Eisens die Lösung in einem Kjeldahl-Kolben mit 20 ccm des Neumannschen Säuregemisches versetzt, im Schüttelapparat bis zum Übergehen schwelliger Säure erhitzt und nach mehrmaligem Zugeben und Verdampfen von destilliertem Wasser abgekühlt, mit luftfreiem Wasser in einen Saugkolben gespült wurde. Darauf wurden 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5 ccm 40% ige Rhodankalilösung zugegeben und der Eisengehalt bestimmt, unter Berücksichtigung des ursprünglichen Eisengehaltes der Lösung und des Säuregemisches. In 20 ccm Säuregemisch sind nach den auf Seite 310 angegebenen Werten $0,0028 \text{ mg Fe}$ enthalten.

Der Eisengehalt der Lösung betrug:

¹⁾ Dammer, l. c., S. 380.

100 ccm Lösung = 5,0 ccm Titanlösung — 0,75 ccm Eisenlösung = 0,1937 mg Fe
 — 0,0028 mg Fe (Eisengehalt des Säuregemisches) = 0,1899 mg Fe.
 1 ccm Titanlösung = 0,05375 mg Fe (Titer der Titanlösung).

Für steigende Mengen Lösung ergaben sich bei Anwendung von 1 mg Fe folgende Werte:

Ange- wandte Lösung (ccm)	Titan- lösung (ccm)	Eisen- lösung (ccm)	Eisengehalt des Säuregemisches + Lösung (mg Fe)	mg Fe	Absoluter Fehler (mg Fe)	Relativer Fehler (in %)	Titer der Titanlösung (ccm)	mg Fe
10	= 21,0	-- 0,6	-- 0,0218	= 1,046	+ 0,046	+ 4,6	1	= 0,05375
20	= 21,5	-- 0,6	-- 0,0408	= 1,058	+ 0,058	+ 5,8	1	= 0,0539
40	= 22,5	-- 0,75	-- 0,0788	= 1,058	+ 0,058	+ 5,8	1	= 0,0539
60	= 22,0	-- 1,00	-- 0,1168	= 0,969	-- 0,031	-- 3,1	1	= 0,0539
80	= 22,5	-- 0,75	-- 0,1548	= 0,983	-- 0,017	-- 1,7	1	= 0,0539
100	= 22,0	-- 0,70	-- 0,1928	= 0,923	-- 0,077	-- 7,7	1	= 0,0539

Hiermit ist bewiesen, daß die angeführten Anionen und Kationen die Reaktion nicht beeinflussen, ein für die Praxis sehr wichtiges Resultat. Wenn man also bei Aschenanalysen tierischer und pflanzlicher Substanzen in der Asche keine anderen Elemente hat wie die angegebenen, wie es fast immer der Fall ist, dann kann man direkt die durch die Säuregemischveraschung gewonnene Lösung zur Bestimmung des Eisens benutzen, ein erheblicher Gewinn an Zeit und Genauigkeit. Alle Manipulationen mit der Aschenlösung schrumpfen auf das Überfüllen der Aschenlösung aus dem Kjeldahl- in den Saugkolben zusammen. Selbst wenn die Lösung durch ausgefallene Kieselsäure und gefällten Gips getrübt ist, wie es in obigen Versuchen zum Teil der Fall war, ist Filtrieren, das man natürlich ruhig vornehmen kann, ganz unnötig. Trotz der Trübung ist der Endpunkt mit derselben Schärfe zu erkennen wie in klarer Lösung. Es empfiehlt sich, die Aschenlösung noch warm in den Saugkolben überzuspülen und darin nach Zugabe von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure völlig erkalten zu lassen. Andernfalls bleiben sonst leicht kleine Reste des auskristallisierenden Gipses im Kjeldahl-Kolben haften, was bei einer etwa nachfolgenden Calciumbestimmung Fehler verursachen würde.

Sind in einer Aschenlösung Kupfer und Quecksilber enthalten, so müssen diese vorher abgetrennt werden. Denn nach

Knecht¹⁾ wird Cuprisulfat durch Titanochlorid zu Cuprosalz und schließlich zu metallischem Kupfer reduziert, was ich durch eigene Versuche bestätigen kann. Auch gibt Kupfersulfat mit Rhodankalium einen schwarzen Rhodankupferniederschlag. Da Mercurisulfat schon durch Zinnchlorür zu Mercurosulfat reduziert wird, so gilt dies umso mehr für Titanochlorid. Wahrscheinlich beeinflussen auch arsenige Säure und Antimontrioxyd die Reaktion, doch fehlen hierüber eigene Versuche.

Da bei der Eisentitration keine komplizierten Manipulationen nötig sind, so läßt sich nach der Titration die Aschenlösung sofort weiter verarbeiten auf Calcium, Magnesium, Phosphorsäure oder Natrium nach den gewöhnlichen Analysemethoden. Kalium läßt sich nur dann bestimmen, wenn man eine Rhodankalilösung von genau bekanntem Kaliumgehalt zur Verfügung hat. Der Gehalt einer Rhodankalilösung an Kalium läßt sich leicht in bekannter Weise nach feuchter Veraschung einer genau abgemessenen Menge Rhodankalilösung bestimmen.

Bei einem Rückblick auf die erhaltenen Resultate zeigt sich, daß die Methode alle auf S. 310 gestellten Anforderungen in genügender Weise erfüllt und daß sie gestattet, Differenzen von 0,1 mg Fe scharf zu erkennen. Eine Titration ist in 15 Minuten leicht auszuführen. Die Titration ist um so eher beendet, je weniger man mit Titanlösung übertitriert, da dann schon nach kurzer Zeit bleibende Rötung bestehen bleibt. Man erreicht dies leicht, indem man die Titanlösung unter stetigem Schütteln zuerst rascher, dann bei beginnender Abblässung der Rötung tropfenweise zugibt, bis die Lösung völlig farblos ist. Es ist von Vorteil, wenn die Flüssigkeitsmenge bei der Titration nicht mehr als 200 ccm beträgt, damit man nicht zu große Saugflaschen braucht. Es gelingt dies leicht, wenn man nach Beendigung der feuchten Veraschung die Lösung im Kjeldahl-Kolben im Schüttelapparat auf möglichst kleines Volumen eindampft. Man kann dann den Kjeldahl-Kolben mit genügenden Mengen luftfreien Wassers nachspülen, ohne die Menge von 200 ccm zu überschreiten.

¹⁾ Berl. Ber., Bd. 36. S. 167, 1903.

Nachdem die Brauchbarkeit der Methode erwiesen war, wurden noch einige Punkte einer genaueren Untersuchung unterworfen, um die Resultate eventuell noch zu verbessern. Zunächst war es von Interesse, die Haltbarkeit der Titanlösung kennen zu lernen. Nach Knecht¹⁾ verändert eine ungefähr n_{10} -Titanlösung ihren Titer sehr langsam. Für die in obigen Versuchen angegebenen Verdünnungen (1 mg Fe = 5—10 ccm Titanlösung) mit einem Titer von ungefähr n_{250} bis n_{500} -Titanlösung gilt dies nicht. Der Titer fällt dauernd von Tag zu Tag, wie folgende Tabelle als Beispiel zeigt:

Titer der Titanlösung	Datum
1 ccm = 0,2406 mg Fe	27. IV. 1911
1 » = 0,2345 » »	28.
1 » = 0,2305 » »	1. V.
1 » = 0,2275 » »	2.
1 » = 0,2259 » »	3.
1 » = 0,2190 » »	5.
1 » = 0,2009 » »	11.
1 » = 0,1632 » »	22.

Man muß also den Titer täglich stellen. Wenn man an einem Tage eine größere Anzahl Titrationsen ausführt, tut man gut, den Titer vor Beginn und nach Beendigung der Bestimmungen zu stellen, um etwaige zufällige Fehler aufzudecken.

Um den Titer beständiger zu machen, wurde versucht, die Titanlösung, außer durch die Wasserstoffatmosphäre, durch Überschichtung mit Paraffinöl gegen Oxydation zu schützen, nach der Angabe von Meineke,²⁾ der zum Schutze von reduziertem Ferrisulfat gegen Luftoxydation Vaselineöl mit Erfolg angewendet hatte. Doch wurde der Titer auch dadurch nicht wesentlich konstanter. Immerhin kann man von diesem Verfahren Gebrauch machen.

Wie auf S. 320 angegeben wurde, zersetzt sich Rhodankalium beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Um zu entscheiden, ob diese Zersetzung auch bei Zimmertemperatur

¹⁾ Berl. Ber., Bd. 36, S. 1551, 1903.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 39, S. 324 (1900).

stattfindet, wurden folgende Versuche unternommen. In je eine Saugflasche wurde gegeben:

1. 100 ccm luftfreies Wasser + 5 ccm 40%ige Rhodankalilösung,
2. 100 ccm luftfreies Wasser + 5 ccm 40%ige Rhodankalilösung
+ 20 ccm Eisenlösung,
3. 100 ccm luftfreies Wasser + 5 ccm 40%ige Rhodankalilösung
+ 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure.

Alle 3 Flaschen wurden unter Kohlensäureatmosphäre gesetzt und verschlossen. In jeder Flasche hing, am Stopfen befestigt, ein Streifen frisch hergestelltes Bleipapier. Die Flaschen blieben 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit zeigte der Bleipapierstreifen in Flasche 3 deutliche Schwefelwasserstoffreaktion, während er in Flasche 1 und 2 völlig weiß blieb. Damit war erwiesen, daß bei Gegenwart von Schwefelsäure auch bei Zimmertemperatur eine Zersetzung des Rhodankaliums stattfindet.

Nun wurde untersucht, ob

1. steigende Schwefelsäuremengen bei gleichem Eisen- und Rhodankaligehalt;
2. steigende Rhodankalimengen bei gleichem Eisen- und Schwefelsäuregehalt;
3. steigende Eisenmengen bei gleichem Rhodankali- und Schwefelsäuregehalt die Rhodankalizersetzung beschleunigten.

ad 1. Es wurden 3 Lösungen hergestellt, die in 100 ccm 5 ccm 40%ige Rhodankalilösung und steigende Mengen konzentrierter Schwefelsäure enthielten. Hierzu wurden je 20 ccm Eisenlösung = 2 mg Fe hinzugefügt und die Lösungen unter Kohlensäureatmosphäre gesetzt und 20 Stunden bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Danach wurde der Eisengehalt bestimmt. Der Titer betrug: 1 ccm Titanlösung = 0,04909 mg Fe.

Die Lösung enthielt H_2SO_4 ccm	Nach 20 Std. titriert Titanlösung ccm			Gefunden mg Fe	Menge des oxydierten Eisens mg	in %
20	0,0	gerötet durch 4 Tropfen Eisenlösung		= 0,0	2,0	100,00
5	19,0	— 0,575 ccm	•	= 0,8752	1,1248	56,24
0	22,0	— 0,350	•	= 1,0449	0,9551	47,75

Im ersten Versuch war die Lösung völlig farblos geworden, Bleipapier wurde nach Entfernung des Stopfens sofort stark geschwärzt, und es war deutlich Geruch nach H_2S vorhanden.

ad 2. Es wurden 3 Lösungen mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und steigenden Mengen 40%iger Rhodankalilösung hergestellt. Im übrigen wurde wie bei 1 verfahren. Nur wurde nach 70 Stunden titriert. Der Titer betrug: 1 ccm = 0,1444 mg Fe.

Die Lösung enthält	Nach 70 Std. titriert ¹⁾	Eisen- lösung	Gefunden	Menge des oxydierten Eisens	in %
Rhodankalilösung ccm	Titanlösung ccm	ccm	mg Fe	mg	
1	5,6	— 1,75	= 0,6334	1,3666	68,33
5	5,65	— 2,45	= 0,5707	1,4293	71,47
10	2,7	— 1,1	= 0,2797	1,7202	86,01

ad 3. Einer Lösung, die in 100 ccm 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5 ccm 40%ige Rhodankalilösung enthält, wurden steigende Mengen Eisenlösung zugesetzt und nach 20 Stunden titriert. Der Titer betrug: 1 ccm = 0,05477 mg Fe.

Die Lösung enthält	Nach 20 Std. titriert	Eisen- lösung	Gefunden	Menge des oxydierten Eisens	in %
Eisenlösung ccm	Titanlösung ccm	ccm	mg Fe	mg	
10	10,0	— 0,5	= 0,495	0,505	50,5
20	34,5	— 8,7	= 1,0117	0,9883	49,42
40	47,5	— 0,75	= 2,5909	1,4091	35,23

Da die einzelnen Versuchsreihen an verschiedenen Tagen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden sind, so sind natürlich nur die Werte einer Reihe untereinander vergleichbar. Die drei Tabellen zeigen eindeutig, daß die Zersetzung der Rhodankalilösung

1. mit der Menge der Schwefelsäure,
2. mit der Menge des Rhodankaliums zunimmt, während
3. steigende Eisenmenge zu einer Abnahme der relativ oxydierten Eisenmenge führt, also die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht beschleunigt.

¹⁾ Nach 24 Stunden waren die Unterschiede zwischen den einzelnen Werten zu klein, um einen Einfluß größerer Rhodankalimengen erkennen zu lassen.

Für die Bestimmung des Eisens ist daraus abzuleiten, daß man nicht ohne Zwang mehr als 5 ccm 40%ige Rhodankalilösung, die für alle Fälle genügend sind, zur Titration gebrauchen soll, und daß es von Vorteil ist, den Säureüberschuß nach der Veraschung möglichst zu verjagen, wie es auf S. 332 beschrieben ist.¹⁾

Zur Feststellung, ob die nach S. 334 schon bei Zimmer-temperatur stattfindende Rhodankalizersetzung während der Titration von Einfluß ist, wurde in 3 Saugkolben eine Lösung mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm 40%iger Rhodankalilösung in 100 ccm mit je 10 ccm Eisenlösung = 1,0 mg Fe versetzt und 1 Stunde unter Kohlensäureatmosphäre bei verschiedener Temperatur gehalten.

Der Titer war: 1 ccm = 0,05477 mg Fe.

Die Temperatur betrug ° C.	Nach 1 Std. titriert Titanlösung ccm	Eisenlösung ccm	Gefunden mg Fe	Menge des oxydierten Eisens mg	in %
10	21,5	— 1,65	= 1,0077	0,00	0,0
20	20,5	— 1,20	= 0,9981	0,0019	0,19
30	21,5	— 1,95	= 0,977	0,023	2,30

Die Unterschiede sind sehr gering und fallen zum Teil in die Fehlergrenzen, wenn auch ohne Zweifel die Fehler durch die noch anzuführenden Versuchsmaßregeln, die schon in den Versuchen über die Rhodankalizersetzung zur Anwendung kamen, viel geringer geworden sind.

Um aber auch hier etwaige Fehler auszuschließen, habe ich in den letzten Versuchen vor dem Titrieren die Lösungen durch Eis oder Kältemischung bis unter 10° C. abgekühlt und während des Zufließens der Titanlösung zur Bindung der Reaktionswärme in einer Glasschale in Eiswasser gehalten. Ein etwaiger Fehler durch die Rhodankalizersetzung wird auch durch möglichst rasches Titrieren, wie es auf S. 332 erläutert wurde, vermieden.

¹⁾ Nach der Verjagung des Säureüberschusses kocht man nochmals mit etwa 50 ccm Wasser kurz auf und läßt dann abkühlen. Andernfalls entsteht bei Zugabe von kaltem Wasser zu der konzentrierten Veraschungslösung leicht kolloidales Eisen, wodurch die Resultate ungenau werden.

Infolge der leichten Oxydierbarkeit der Titanlösung ist es nötig, vor Beginn der Titrationsen die mit der Titanlösung verbundene Bürette abzulassen, um Differenzen zwischen der Titanlösung in der Vorratsflasche und in der Bürette zu beseitigen. Es genügt dann, wenn man kurz vor jeder Titration noch 1—2 ccm Titanlösung abläßt, um die in der Auslaufspitze der Bürette befindliche, der Luftoxydation ausgesetzte Titanlösung zu erneuern. Gegen Ende der Versuche wurde ich noch auf eine Fehlerquelle aufmerksam, deren Beseitigung die Genauigkeit der Methode erhöhte. Man muß nämlich täglich vor Beginn der Bestimmungen die Vorratsflasche mit der Titanlösung umschütteln. Da die Oxydation der Titanlösung nur an der Flüssigkeitsoberfläche stattfindet, so nimmt die Konzentration der Lösung an Titanochlorid von oben nach unten zu, während die Konzentration an Titanichlorid entsprechend abnimmt. Die folgende Übersicht gibt dafür Belege.

Für 1 ccm Titanlösung wurden folgende Werte gefunden:

Datum	1. Titerstellung	2. Titerstellung	Differenz
24. VII.	0,0597 mg Fe	0,0538 mg Fe	0,0059 mg Fe
Bemerkung: Lösung nicht umgeschüttelt, hatte 3 Tage unbenutzt gestanden.			
25. VII.	0,0539 mg Fe	0,0537 mg Fe	0,0002 mg Fe
Bemerkung: Lösung vor Titerstellung umgeschüttelt.			

Die Erhöhung der Genauigkeit der Werte durch das Umschütteln ist klar ersichtlich. Die Versuche ergaben wiederholt ähnliche Resultate. Natürlich bedingt die Außerachtlassung dieser Fehlerquelle bei Eisenbestimmungen Fehler, besonders dann, wenn die Titanlösung einige Tage unbenutzt gestanden hat.

Es möge gestattet sein, den Gang der Methode nochmals kurz anzugeben unter Hinweis auf die Seiten, wo sich die nähere Besprechung der einzelnen Punkte findet.

A. Erforderliche Lösungen.

1. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure von genau bekanntem Eisengehalt für das Säuregemisch nach Neumann zur feuchten Veraschung (S. 308 Literatur u. S. 309).

2. Ca. 40%ige Rhodankalilösung (S. 319 u. 328).

3. Titanochloridlösung ca. n_{250} — n_{500} (Herstellung und Apparatur S. 317—319, Übersichten mit Paraffinöl S. 333).

4. Ferrisulfatlösung, enthaltend 1 mg Fe in 10 ccm (S. 316 u. 317).

5. Luftfreies Wasser (S. 319).

B. Ausführung der Methode.

1. Titerstellung der Titanlösung durch Eisenlösung (S. 324) nach Abkühlung unter 10° C. (S. 336), Rücktitrierung des Titanüberschusses unter Anwendung von Porzellanplatten (S. 319), bei gutem Licht (S. 324), Rötung muß 5 Minuten bestehen bleiben (S. 324), möglichst geringer Titanochloridüberschuß (S. 332), Titerstellung am besten vor Beginn und nach Beendigung der vorzunehmenden Bestimmungen (S. 333).

Zu beachten: feine Auslaufspitzen der Büretten (S. 323), Umschütteln der Titanlösung und Ablassen der Titanbürette vor der Titerstellung (S. 337), gute Kohlensäureatmosphäre (S. 318).

2. Bestimmung des Eisengehaltes einer Substanz:

Feuchte Veraschung nach Neumann (S. 308 Literatur), vollständige Verjagung von Salpetersäure (S. 309), Aufkochen mit Wasser nach Verjagung des Säureüberschusses (S. 336 u. Anm. 1). Nach Zugabe von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure Überfüllen der Aschenlösung in warmem Zustande in einen Saugkolben (S. 324 u. 331), Nachspülen mit luftfreiem Wasser bis zur Menge von 200 ccm (S. 332), Erkaltenlassen in Eiswasser bis unter 10° C. (S. 336), Titration wie bei 1 angegeben, Berechnung des endgültigen Eisenwertes unter Berücksichtigung des Eisengehaltes der angewendeten Säuren (S. 324).
