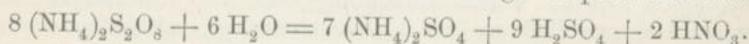


Ausführung: Ca. 0.25 g des Persulfats löst man in einem Erlenmeyerkolben von Jenenser Glas in ca. 200 *ccm* Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden und erhält 20 Minuten lang bei dieser Temperatur, läßt abkühlen, fügt Methylorange hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. KOH auf gelb, oder man fügt einen Überschuß $\frac{1}{10}$ n. KOH hinzu und titriert den Überschuß des letzteren mit $\frac{1}{10}$ n. Säure zurück.

Die Resultate stimmen genau mit den nach der Ferrosulfatmethode (vgl. S. 519) erhaltenen überein, vorausgesetzt, daß das Salz nicht mit Kaliumbisulfat verunreinigt ist.

Bemerkung: Der Gehalt des Ammoniumpersulfats an Perschwefelsäure läßt sich nicht nach dieser Methode bestimmen, weil sich beim Kochen der wässerigen Lösung des Salzes zwei Reaktionen abspielen. Die Hauptzersetzung verläuft ganz normal nach der Gleichung: $2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$.

Der Sauerstoff, der zum Teil in Form von Ozon entwickelt wird, oxydiert einen Teil des Stickstoffes zu Salpetersäure, so daß man außer Schwefelsäure noch wechselnde Mengen Salpetersäure erhält:



B. Oxydations- und Reduktionsmethoden.

Alle hieher gehörenden Methoden beruhen darauf, daß der zu analysierende Körper durch die Titersubstanz oxydiert oder reduziert wird. Als Maß für diese Vorgänge dient die abgegebene oder aufgenommene Sauerstoffmenge, und der Bequemlichkeit halber geben wir unseren Normallösungen eine solche Stärke, daß 1000 *ccm* da-
 $\frac{\text{O}}{2} = 8 \text{ g Sauerstoff} = 1 \text{ G.-At. H}$ entsprechen.

Permanganatmethoden.

Dieselben gründen sich darauf, daß 2 G.-Mol. Kaliumpermanganat in saurer Lösung 5 G.-At. Sauerstoff = 10 G.-At. H abgeben: $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + 2\text{MnO} + 5\text{O}$ (= 10 H).

Man muß stets für einen Überschuß an Säure (Schwefelsäure) sorgen, um die entstandenen Oxyde in Sulfate zu verwandeln.

Die zur Herstellung einer normalen KMnO_4 -Lösung erforderliche Menge Kaliumpermanganat ergibt sich aus obiger Gleichung

$$\text{zu } \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.03}{5} = 31.606 \text{ g.}$$

Für die große Mehrzahl der Oxydationsanalysen verwendet man $\frac{1}{10}$, in selteneren Fällen $\frac{1}{2}$ n. Lösungen.

Die Darstellung der $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung ist auf Seite 79 beschrieben worden.

Titerstellung der Permanganatlösung.

1. Mit Natriumoxalat nach Sørensen.¹⁾

Das nach dem Verfahren von Sørensen gereinigte Natriumoxalat wird von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Zürich in einem hohen Grade von Reinheit geliefert, es enthält nur Spuren von Feuchtigkeit, die durch zweistündiges Erhitzen im Dampftrockenschranke und Erkaltenlassen im Exsikkator entfernt werden. Für gewöhnliche Zwecke kann man sich des Kahlbaumschen Präparats direkt bedienen. Zur Titerstellung der Permanganatlösung mittels Natriumoxalat löst man eine abgewogene Menge (0.25—0.3 g) desselben in ca. 200 ccm Wasser von 70° C, fügt ca. 10 ccm Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und titriert mit Kaliumpermanganat auf Rot.

Um sich von der Reinheit des Materials zu überzeugen, erhitzt man eine abgewogene Probe der Substanz im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde über ganz kleiner Flamme, so daß der Boden des Tiegels kaum zum Glühen kommt. Dabei zerfällt das Natriumoxalat unter Abscheidung von Kohlenstoff in Natriumkarbonat. Nun läßt man den Tiegel erkalten, fügt 2—3 ccm destilliertes Wasser hinzu und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Hierauf stellt man den Tiegel schief auf ein Dreieck und erhitzt sehr sorgfältig, indem man die Flamme beständig hin und her bewegt. Nach ca. 10 Minuten verglimmt, ohne daß die Soda schmilzt, die Kohle vollständig.²⁾ Nach dem Erkalten löst man den Inhalt in heißem Wasser, spült Tiegel und Deckel gehörig ab, läßt erkalten und titriert nach dem Vorschlage Lunges³⁾ mit auf Soda eingestellter $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

1000 ccm $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure entsprechen: 6.700 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Bemerkung: Das Natriumoxalat kristallisiert ohne Wasser, ist nicht hygroskopisch und eignet sich daher vorzüglich zur Titerstellung von Permanganatlösungen. Es hat vor der Oxalsäure den Vorteil, daß man es durch schwaches Glühen leicht in Karbonat überführen, dieses mit auf Soda eingestellter Salzsäure titrieren und so auf Reinheit prüfen kann, während bei der Oxalsäure die zeitraubende Titration mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein vorgenommen werden muß. Sørensen empfiehlt auch das Natriumoxalat als „Ursubstanz“ zur Einstellung von Normalsäuren

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 1903, S. 352 u. 512.

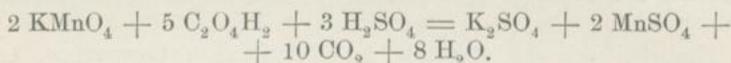
²⁾ Ohne die verkohlte Masse mit Wasser zu behandeln, wie oben beschrieben, dauert es viel länger, um die Kohle vollständig zu verbrennen und man bedarf auch hiezu einer bedeutend höheren Hitze.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 14.

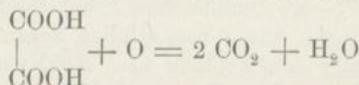
anzuwenden. Lunge findet hierin keinen Vorteil gegenüber der Anwendung von Soda.¹⁾

2. Mit Oxalsäure.

Eine wirklich reine $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure (vgl. S. 460) eignet sich ganz vortrefflich zur Titerstellung der Permanganatlösung. Man pipettiert 25 *ccm* derselben in ein Becherglas ab, verdünnt mit Wasser von 70° auf ca. 200 *ccm*, fügt 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und läßt die Permanganatlösung, aus einer Bürette mit Glashahn, unter beständigem Umrühren zufließen. Anfangs bleibt die Lösung mehrere Sekunden rot, dann wird sie farblos und von nun an wird jeder Tropfen Permanganat rasch entfärbt. Die rote Farbe bleibt bestehen, sobald alle Oxalsäure oxydiert ist.



Da zur Oxydation von 1 G.-Mol. Oxalsäure nach der Gleichung:

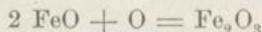


1 G.-At. Sauerstoff erforderlich ist und 1 l $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure $\frac{1}{20}$ G.-Mol. Oxalsäure enthält, so entsprechen 1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ Oxalsäure $\frac{1}{20}$ G.-At. Sauerstoff = 0.8 *g* und 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure = 0.0008 *g* Sauerstoff. Hat man zur Oxydation von 25 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure 24.3 *ccm* Permanganatlösung verbraucht, so entsprechen diese 24.3 *ccm* = 25 · 0.0008 *g* = 0.0200 *g* Sauerstoff oder 1 *ccm* der Permanganatlösung = $\frac{0.020}{24.3} = 0.00082304$ *g* O.

Anstatt den Titer der Permanganatlösung in Sauerstoff auszudrücken, drückte man ihn früher allgemein in Eisen aus.

Folgende Überlegung lehrt, wie dies geschehen muß.

Aus der Oxydationsgleichung:



geht hervor, daß 1 G.-At. Sauerstoff 2 G.-At. Eisen anzeigen, folglich zeigt $\frac{1}{2}$ G.-At. Sauerstoff (= 1 H = 10000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure) 1 G.-At. Eisen an und somit zeigen 25 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure = 24.3 *ccm* Permanganat = 25 · 0.005585 = 0.13963 *g* Fe an, oder

1 *ccm* der Permanganatlösung = $\frac{0.13963}{24.3} = 0.005746$ *g* Fe.

Bemerkung: Gegen die Anwendung einer $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure zur Titerstellung wurde eingewendet, der Titer der Oxalsäure halte

¹⁾ Loc. cit.

sich nicht; deshalb schlug E. Riegler¹⁾ vor, der Oxalsäurelösung pro Liter 50 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen, wodurch sie viel haltbarer werde. Dies ist in der Tat der Fall; dennoch aber verändert sich die Oxalsäurelösung im Laufe der Zeit, wie folgende Belege beweisen. Es wurde je 1 *l* wässrige und schwefelsäurehaltige Oxalsäure bereitet und am gleichen Tage mittels auf elektrolytisches Eisen eingestellter Permanganatlösung titriert. Nach 8 Monaten wurden diese Lösungen mit derselben, aber frisch auf elektrolytisches Eisen eingestellten Permanganatlösung titriert, mit folgenden Resultaten:

	Wässrige Oxalsäure	Schwefelsäurehaltige Oxalsäure
Frisch bereitet	1000 <i>ccm</i> = 1000·6 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Lös.	1000 <i>ccm</i> = 1002·5 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Lös.
Nach 8 Monaten	1000 <i>ccm</i> = 994·9 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Lös.	1000 <i>ccm</i> = 1001·8 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Lös.

Nach 8 Monaten hatte die wässrige Oxalsäure 5·7 $\frac{0}{100}$ ihres Wirkungswertes, die schwefelsäurehaltige Oxalsäure bloß 0·7 $\frac{0}{100}$ eingebüßt.

Man kann sich also recht wohl der schwefelsäurehaltigen Oxalsäure zur Titerstellung der Permanganatlösung bedienen, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht länger als 8 Monate gestanden hat. Die Anwendung von älterer, wässriger Oxalsäure ist durchaus zu verwerfen.

3. Mit metallischem Eisen.

Früher bestimmte man den Titer der Kaliumpermanganatlösung durch Lösen einer bekannten Menge Blumendrahtes in verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluß und Titrieren dieser Lösung mit der fraglichen Permanganatlösung. Man nahm dabei im Blumendrahte bald 99·6, bald 99·7 oder gar 99·9 $\frac{0}{100}$ Eisen an. Um dieser Willkür ein Ende zu machen, ging Classen²⁾ von reinem Eisen aus, das er durch Elektrolyse des Ferroammoniumoxalats in mit einem Uhrglase bedeckter Platinschale erhielt. Dieses Eisen löste er in verdünnter Schwefelsäure und titrierte mit der zu stellenden Permanganatlösung. Bei der Lösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure in der Platinschale war immer noch die Gefahr einer geringen Oxydation des Eisens vorhanden, welche der Verfasser vermied, indem er das Eisen auf kleinen zylindrischen Elektroden abschied und diese dann in einer Kohlendioxydatmosphäre mit ausgekochter

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 1896, S. 522.

²⁾ Mohr-Classen, Lehrbuch d. chem. anal. Titriermethode, 7. Aufl. (1896), S. 215.

Schwefelsäure behandelte (vgl. S. 84). Auf diese Weise erhält man tatsächlich richtige Resultate.¹⁾

Der Verfasser zeigte auch, daß es durchaus unzulässig ist, den Titer der Permanganatlösung mit Blumendraht zu stellen, auch wenn man über den wirklichen Eisengehalt genau orientiert ist, da man stets mehr Permanganat verbraucht, als zur Oxydation des Eisens nötig ist, so daß der Titer der Permanganatlösung zu niedrig gefunden wird.

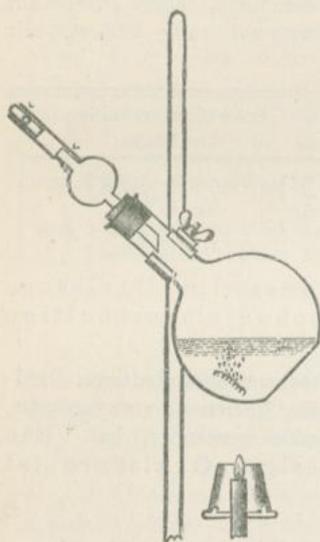


Fig. 89.

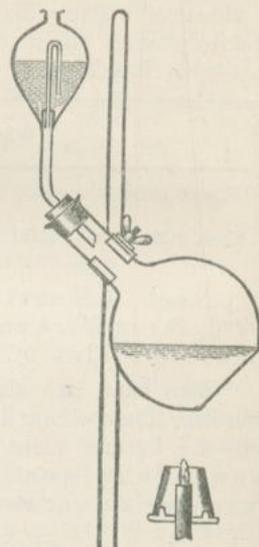


Fig. 90.

Recht gut kann man jedoch den Titer der Permanganatlösung mit Blumendraht stellen, wenn man den scheinbaren Eisengehalt desselben einmal mittels einer mit elektrolytischem Eisen (oder Natriumoxalat) eingestellten Permanganatlösung ermittelt hat. Nur bei Anschaffung eines neuen Vorrates an Blumendraht muß der scheinbare Eisengehalt von neuem bestimmt werden.

Zur Bestimmung des scheinbaren Eisengehaltes des Blumendrahtes verfährt man am einfachsten wie folgt: Man bringt den nach Seite 85 gereinigten Blumendraht in einen kleinen, höchstens 250 *ccm* fassenden Kolben Fig. 89, verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd,²⁾ fügt 55 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (5 *ccm* konzentrierte Säure und 50 *ccm* Wasser, vorher gemischt) hinzu, setzt den Gummipropfen mit Kugelrohr und Bunsen-

¹⁾ Treadwell, Die chem. Untersuchung der Heilquellen von Passugg bei Chur. Zürich 1898 (vgl. ferner S. 81).

²⁾ Das Kohlendioxyd läßt man zuerst durch eine Flasche mit Wasser, dann durch eine Kupfersulfatlösung streichen (vgl. S. 81, Fußnote).

ventil¹⁾ auf, spannt in schräger Lage an einem Stativ ein, erhitzt über kleinem Flämmchen bis zum völligen Auflösen des Eisens und erhält kurze Zeit in leisem Sieden. Dann läßt man erkalten, entfernt den Pfropfen und läßt die Permanganatlösung direkt zu der Flüssigkeit im Kolben fließen bis zur $\frac{1}{2}$ Minute lang bleibenden Rotfärbung.

Statt des Bunsenventils kann man auch den in Fig. 90 abgebildeten Contat-Göckelschen Aufsatz²⁾ anwenden. In dem Trichter befindet sich eine kaltgesättigte Natriumbikarbonatlösung, durch welche der im Kolben entwickelte Wasserstoff strömt. Sobald das Eisen gelöst ist und die Flüssigkeit im Kolben einige Minuten gekocht hat, entfernt man die Flamme. Durch die nun stattfindende Abkühlung entsteht im Innern des Kolbens Minderdruck und es wird etwas von der Bikarbonatlösung in den Kolben gesogen, aber in der sauren Flüssigkeit sofort, unter Entwicklung von Kohlendioxyd, zersetzt, wodurch ein weiteres Eindringen der Bikarbonatlösung verhütet wird.

Durch die Anwendung des Contat-Göckelschen Ventils ist ein Zusammendrücken des Kolbens durch den äußeren Luftdruck sicher ausgeschlossen, was bei Anwendung des Bunsenventils nicht immer der Fall ist. Bei Benützung von Kolben, die nicht über 250 *ccm* enthalten, ist mir nie ein Kolben mit Bunsenventil geplatzt; bei größeren dünnwandigen ist dagegen Zertrümmern derselben fast unvermeidlich.

S. Christie fand nach dieser Methode den scheinbaren Eisengehalt eines Blumendrahtes zu 99·985% und in einem anderen Blumendrahte fand Dr. Schudl 100·21%. Ich möchte betonen, daß der scheinbare Eisengehalt des Blumendrahtes, je nach den Bedingungen, die beim Lösen desselben herrschen, verschieden gefunden werden kann. So fällt er höher aus, wenn man das Lösen im kleinen Kolben mit Bunsenventil bei Wasserbadtemperatur vornimmt, als wenn man die Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden erhitzt, weil die Flüssigkeit dann mehr von den verunreinigenden Stoffen zurückhält.³⁾ Durch Lösen im großen Kolben (vgl. S. 81),

¹⁾ Das Bunsenventil besteht aus einem kurzen, mit glattem länglichen Schnitte versehenen Gummischlauch, dessen oberstes Ende mit einem Glasstäbchen luftdicht verschlossen ist. Dieses Ventil gestattet den Austritt der Gase, nicht aber den Eintritt der Luft. In der Abbildung Fig. 89 ist der Glasstab durch eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre mit seitlichem Loche versehen, das man durch Feilen mit einer Rundfeile senkrecht zur Längsrichtung leicht herstellen kann, ersetzt. Dieses Rohr hat den Zweck, das Zusammenpressen des Schlauches an der Spaltstelle zu verhindern und so ein Eindringen von Luft sicher zu vermeiden.

²⁾ Ch. Ztg. 1898, S. 298, und Zeitschr. f. angew. Ch. 1899, S. 620.

³⁾ Dr. Schudl fand den scheinbaren Eisengehalt eines Blumendrahtes beim Lösen desselben in 500 *ccm* verdünnter H_2SO_4 nach Seite 84, also bei Wasserbadtemperatur, in zwei Versuchen = 100·51 und 100·53% Fe, beim Lösen im Ventilkolben = 100·14 und 100·28% Fe.

bei gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 erhält man, je nach der Dauer und Geschwindigkeit, mit welcher das CO_2 durch die Flüssigkeit streicht, höhere oder niedrigere Resultate. Streicht aber das CO_2 rasch und lange genug durch die Flüssigkeit, so sind die Ergebnisse dieselben bei Wasserbad-, wie bei Siedehitze, einerlei, ob man große oder kleine Flüssigkeitsmengen verwendet. Am sichersten arbeitet man in allen Fällen bei Siedetemperatur (vgl. auch G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 267¹⁾).

Bemerkung zu der Titerstellung von Permanganatlösungen mittels elektrolytischen Eisens.

Gegen diese Methode ist eingewendet worden, daß das elektrolytische Eisen nicht ganz rein, namentlich durch Kohlenstoff verunreinigt sei. Nach Avery & Benton Dales²⁾ enthält das aus Ferroammonoxalat durch Elektrolyse gewonnene Eisen durchschnittlich 0.2—0.4% Kohlenstoff; nach Skrabal³⁾ bedeutend mehr. H. Verwer und F. Groll⁴⁾ und H. Verwer⁵⁾ behaupten, das elektrolytische Eisen enthalte keinen Kohlenstoff, vorausgesetzt, daß das Bad noch überschüssiges Eisen gelöst enthält. Wird aber die Elektrolyse noch lange fortgesetzt, nachdem alles Eisen abgeschieden ist, dann soll man allerdings kohlenstoffhaltiges Eisen erhalten (vgl. auch A. Classen).⁶⁾ Ich habe nun mit S. Christie sehr ausgedehnte Versuche in dieser Richtung ausgeführt und gefunden, daß das nach Classen dargestellte Eisen häufig geringe Mengen Kohlenstoff enthält, die jedoch so klein sind, daß sie vernachlässigt werden können.

Als Beweis dafür mögen folgende von S. Christie (meistens im Beisein des Verfassers) ausgeführten Titerstellungen mit elektrolytischem Eisen, Oxalsäure, Natriumoxalat und Jod dienen.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung.

gestellt mit	g Eisen	g Sauerstoff	gestellt mit	g Eisen	g Sauerstoff
Elektrolyt.	0.0055704	0.0007972	Oxalsäure	0.005575	0.0007978
Eisen	0.0055671	0.0007960	Kahlbaum	0.005567	0.0007967
Mittel	0.0055692	0.0007970	Mittel	0.005571	0.0007973
Jod nach	0.005574	0.0007977	Natriumoxalat	0.005569	0.0007970
Volhard	0.005578	0.0007982	Sörensen	0.005573	0.0007975
Mittel	0.005576	0.0007979	Mittel	0.005571	0.0007973

¹⁾ Vergl. auch H. Kinder, Ch. Ztg. 1907, S. 69 u. 117.

²⁾ B. B. 32 (1899), S. 64.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 395.

⁴⁾ B. B. 32 (1899), S. 806.

⁵⁾ Chem. Ztg. 25 (1901), S. 792.

⁶⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 516.

Angesichts einer derartigen Übereinstimmung der Resultate muß das elektrolytische Eisen einen hohen Grad von Reinheit besitzen haben und doch müssen minimale Spuren von Kohlenstoff darin enthalten gewesen sein, denn beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure blieben häufig, aber nicht immer, einige wenige, kaum sichtbare, schwarze Flöckchen ungelöst.

4. Mit Natriumthiosulfat nach Volhard.

Vergleiche Jodometrie.

5. Mit Wasserstoffperoxyd nach Lunge.

Vergleiche Gasvolumetrische Methoden.

Über weitere Methoden zur Titerstellung von Permanganatlösungen siehe L. Brandt, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1909, S. 706; ferner Ch. Ztg. 1908, S. 812, 830, 840 und 851.

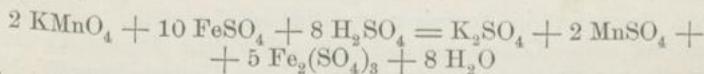
Haltbarkeit der Kaliumpermanganatlösung.

Wie auf Seite 80 erwähnt, hält sich eine Permanganatlösung fast unbegrenzt lange unverändert, vorausgesetzt, daß sie vor Staub und reduzierenden Dämpfen geschützt ist. Um die Haltbarkeit einer solchen Lösung¹⁾ kennen zu lernen, wurde deren Titer mit elektrolytischem Eisen gestellt und nach achtmonatlichem Stehen wiederum geprüft.²⁾ Sie hatte nur 1·7⁰/₁₀₀ ihres Wirkungswertes eingebüßt und konnte ohne weiteres für gewöhnliche Analysen verwendet werden. Für sehr feine Bestimmungen ist es zu empfehlen, den Titer nach 2—3 Monaten wiederum zu kontrollieren.

1. Bestimmung des Eisens nach Margueritte (1846).

1000 ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 entsprechen: $\begin{cases} 5\cdot585 \text{ g Fe} \\ 7\cdot185 \text{ g FeO} \\ 7\cdot985 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \end{cases}$

Die Bestimmung beruht auf der Überführung von Ferro- in Ferrieisen:



und geschieht, indem man die Ferrosalzlösung mit Schwefelsäure stark ansäuert (es sollten auf 100 ccm Lösung ca. 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure vorhanden sein), mit ausgekochtem Wasser auf 400—500 ccm verdünnt und in der Kälte Permanganatlösung aus einer Glashahnbürette bis zur bleibenden Rotfärbung der Lösung zufließen läßt. Durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl Kubik-

¹⁾ Die Lösung war drei Monate alt.

²⁾ Im Juni 1899 entsprach 1 ccm der KMnO_4 -Lösung 0·005485 g Eisen und im März 1900 0·005476 g Eisen.

zentimeter der Permanganatlösung mit 0·005585, 0·007185 oder 0·007985, erhält man die Menge des vorhandenen Eisens, ausgedrückt in Metall, Ferro- oder Ferrioxyd.

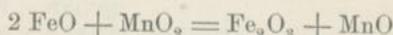
Die Methode liefert sehr scharfe Resultate und ist unstreitig eine der besten, wenn nicht die beste Eisenbestimmungsmethode.

Bemerkung: Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung liefert zu hohe Werte. Läßt man Permanganatlösung zu verdünnter kalter, salzsaurer Ferrochloridlösung fließen, so findet wohl Entfärbung des Permanganats und infolgedessen Oxydation des Ferrosalzes statt, aber daneben auch eine deutliche Chlorentwicklung.¹⁾ Es wird außer Ferrosalz noch Chlorwasserstoff oxydiert und daher zu viel Permanganat verbraucht. Die Resultate fallen zu hoch aus.

Läßt man aber die Permanganatlösung zu verdünnter kalter Salzsäure (ohne Ferrosalz) fließen, so findet keine Spur von Chlorentwicklung statt. Auch bei Gegenwart von Ferrisalz findet keine Chlorentwicklung statt. Das Chlor wird also nicht durch Oxydation des Chlorwasserstoffes durch die Permangansäure entwickelt, sondern durch ein intermediär entstandenes Peroxyd.

Läßt man nämlich eine Permanganatlösung zu einer salzsauren Ferrochloridlösung, welche viel Manganosalz (am besten Manganosulfat) enthält, fließen, so wird, wie Kessler²⁾ (1863) und Cl. Zimmermann³⁾ (1881) zeigten, kein Chlor entwickelt und das Ferroeisen quantitativ zu Ferrieisen oxydiert.

Die Erklärung hievon ist folgende: Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganosalz bildet sich zunächst, wie Volhard⁴⁾ gezeigt hat, MnO_2 . Dieses MnO_2 oxydiert nun das Ferroeisen zu Ferrieisen



rascher, als es die Chlorwasserstoffsäure zu oxydieren vermag.

Zimmermann⁵⁾ vermutete, daß bei Abwesenheit von Manganosalzen Ferroeisen durch Permanganat in ein Peroxyd übergeführt werde, das sofort in Ferrieisen und Sauerstoff zerfällt, und daß letzterer auf die Chlorwasserstoffsäure einwirkt. Diese Vermutung Zimmermanns ist nun durch die schöne Untersuchung W. Manchots⁶⁾ zur Tatsache geworden.

Nach Manchot entsteht bei allen Oxydationsprozessen ein „Primäroxid“, das den Charakter eines Peroxyds besitzt.

¹⁾ Löwenthal und Lenssen, Zeitschr. f. analyt. Ch. (1863), S. 329.

²⁾ Pogg. Ann. 118, S. 41 und 119, S. 225.

³⁾ B. B. 14 (1881), S. 779, und Ann. d. Ch. u. Pharm. 213 (1882), S. 302.

⁴⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 198, S. 337.

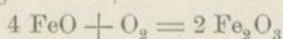
⁵⁾ Loc. cit.

⁶⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 325 (1902), S. 105.

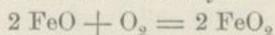
Diese Primäroxyde sind meistens nicht isolierbare, höchst unbeständige Verbindungen, die das Bestreben haben, unter Abgabe von Sauerstoff in die beständigste Oxydationsstufe überzugehen. Bei Gegenwart eines Akzeptors¹⁾ wird der vom Primäroxyd, bei seinem Übergange in das beständige, niedere Oxyd, abgegebene Sauerstoff aufgenommen und beim Fehlen eines Akzeptors als Sauerstoffgas entwickelt.

Je nach der Methode der Oxydation liefert das Eisen verschiedene Primäroxyde; so bei direkter Oxydation mit Sauerstoff das FeO_3 , bei Oxydation mit Permanganat, Chromsäure oder Wasserstoffperoxyd das Fe_2O_5 , während vermutlich FeO_3 durch Oxydation mit unterchloriger Säure entsteht.

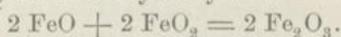
Die Oxydation des Ferrooxyds zu Ferrioxyd verläuft also nicht direkt, wie früher angenommen, nach der Gleichung:



sondern es entsteht zuerst das Primäroxyd:



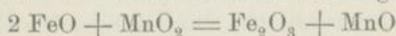
welch letzteres noch vorhandenes Ferrooxyd, das also in diesem Falle als Akzeptor wirkt, zu Ferrioxyd oxydiert:



In unserem speziellen Falle, bei Anwendung von Kaliumpermanganat, bildet sich das Primäroxyd Fe_2O_5 :

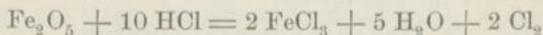


Das MnO_2 oxydiert noch vorhandenes Ferroeisen glatt zu Ferrieisen:



während das Fe_2O_5 das vorhandene MnO wieder in MnO_2 verwandelt etc.

Ist aber die Konzentration der Lösung an Manganosalz gering, so übernimmt der Chlorwasserstoff die Rolle des Akzeptors und es wird ein Teil des Fe_2O_5 zur Oxydation des Chlorwasserstoffes verwendet:



Manhot sagt: „Die Wirkung des Manganosalzes ist nach dem Vorstehenden eine doppelte. Es reguliert einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisenoxydul und Übermangansäure, indem aus Manganosalz und HMnO_4 nach Volhard Manganperoxyd entsteht, welches dann mit dem Eisenoxydul reagiert, andererseits nimmt es den Sauerstoff des Eisenperoxyds ab und überträgt ihn auf noch

¹⁾ Unter „Akzeptor“ versteht man nach C. Engler (B. B. 33 [1900], S. 1097) einen Körper, der für sich allein durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht oxydierbar ist, wohl aber durch Vermittlung eines anderen Körpers (Autoxydator). Die Rolle des Akzeptors kann aber oft der Körper, der peroxydiert wird, übernehmen.

vorhandenes Eisenoxydul. Für beide Wirkungen ist wesentlich, daß Manganperoxyd mit Salzsäure nicht sehr rasch reagiert und die Menge des Mangansalzes, der Vorschrift zufolge, die des Eisens weit übertrifft.“

Obgleich es nun möglich ist, Ferrosalze in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Mangansulfat und Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat zu titrieren, so besitzt die Methode doch gegenüber der Titration einer rein schwefelsauren Lösung den Nachteil, daß der Endpunkt wegen der gelben Farbe des sich bildenden Ferrichlorids nicht so deutlich erkannt werden kann. (Ferrisulfat in schwefelsaurer Lösung ist viel weniger gefärbt.) Versetzt man aber die Lösung nach C. Reinhardt¹⁾ mit genügend Phosphorsäure, so verschwindet die gelbe Farbe vollständig und der Umschlag läßt nichts zu wünschen übrig.

Titrierung von Ferrosalzen in salzsaurer Lösung nach Zimmermann-Reinhardt.

Man versetzt die Lösung mit 6—8 *ccm* der weiter unten angegebenen Mangansulfatlösung, verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf 500 *ccm* und titriert mit Permanganat.

Die hierzu nötige Mangansulfatlösung wird wie folgt bereitet. Man löst 67 *g* kristallisiertes Mangansulfat ($\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$) in 500—600 *ccm* Wasser, fügt 138 *ccm* Phosphorsäure vom spezifischen Gewichte 1.7 und 130 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1.82) hinzu und verdünnt mit Wasser zu 1 *l*.

Liegt das Eisen als Ferrisalz vor, so muß es zunächst zu Ferrosalz reduziert werden, ehe die Titration mit Permanganatlösung vorgenommen werden kann.

Die Reduktion der Ferrisalze zu Ferrosalzen
kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden.

1. Durch Schwefelwasserstoff.

Bereits Seite 86 beschrieben.

2. Durch Schwefeldioxyd.

Man neutralisiert die Ferrisallösung mit Natriumkarbonat,²⁾ fügt überschüssige schweflige Säure hinzu und kocht, unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis der Überschuß an SO_2 vollständig vertrieben ist,³⁾ läßt erkalten und titriert.

¹⁾ Stahl und Eisen 1884, S. 709, und Chem. Ztg. 13., 323.

²⁾ Bei Gegenwart von viel überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure werden die Ferrisalze durch SO_2 nicht quantitativ reduziert.

³⁾ Es ist gewagt, sich hierbei auf den Geruchsinn zu verlassen. Man leitet vielmehr das entweichende Gas durch verdünnte Schwefelsäure, die durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung gefärbt ist. Findet nach 2—3 minutenlangem Durchleiten des entweichenden Gases keine Entfärbung statt, so ist sicher das überschüssige SO_2 vertrieben.

3. Durch Metalle.

Man versetzt die saure Ferrisalzlösung mit Stücken von chemisch-reinem Zink im Ventilkolben, erwärmt gelinde im Wasserbade, bis die Flüssigkeit vollständig farblos ist und ein mittels eines Kapillarrohres herausgenommener Tropfen mit Rhodankalium keine Rotfärbung mehr gibt. Nun läßt man erkalten, gießt die Lösung rasch durch einen mit Platinkonus versehenen Trichter (kein Papier), spült den Kolben und die ungelöst bleibenden Zinkstücke mehrmals mit Wasser ab, verdünnt die abgegossene Lösung auf 400—500 *ccm* mit ausgekochtem Wasser und titriert.

Bemerkung: Da das Zink oft eisenhaltig ist, versäume man nie, einen blinden Versuch auszuführen durch Lösen von 3 bis 5 *g* des Metalls im Ventilkolben und Titrieren der entstandenen Lösung. Sollte Eisen vorhanden sein, was daran erkannt wird, daß eine meßbare Menge der Permanganatlösung entfärbt wird, so muß die Reduktion des Ferrisalzes mit einer gewogenen Menge Zink ausgeführt und eine Korrektur für den Eisengehalt des Zinks angebracht werden. Es ist selbstverständlich, daß die Titration in diesem Falle nicht vorgenommen werden darf, bevor alles Zink gelöst ist. Statt Zink verwendet man häufig Cadmium und Aluminium.

Bemerkung: Gegen diese Methode ist einzuwenden, daß man ein fremdes Metall in die Lösung bringt, was häufig von Nachteil sein kann. Viel schwerwiegender ist der Umstand, daß Titansäure durch Zink zu Ti_2O_3 reduziert und bei der nachfolgenden Titration mit Permanganat wieder oxydiert wird, wodurch ein ganz falsches Resultat erzielt werden kann. Durch H_2S oder SO_2 wird Titansäure nicht reduziert, auch werden dabei keine fremden, festen Stoffe in die Lösung eingeführt. Deshalb sollte bei feinen Mineralanalysen die Reduktion nach 1 oder 2 vorgenommen werden, und zwar hat die Schwefelwasserstoffmethode gegenüber der Schwefeldioxydmethode den Vorzug. Erstens werden die Ferrisalze durch H_2S quantitativ zu Ferrosalzen reduziert, gleichgültig ob viel oder wenig überschüssige Mineralsäure in der Lösung vorhanden ist, was bei SO_2 nicht der Fall ist. Ferner werden durch H_2S etwa vorhandene Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe (Platin etc.) ausgeschieden und schließlich, was nicht zu unterschätzen ist, läßt sich durch die empfindliche Bleipapierprobe sicher erkennen, wann der überschüssige Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt ist, was bei SO_2 durchaus nicht so einfach ist.

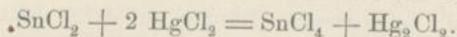
4. Durch Zinnchlorür.

Diese vorzügliche von Zimmermann-Reinhardt angegebene Methode eignet sich ganz speziell für hüttenmännische Eisenbestimmungen, weil sie außerordentlich rasch ausführbar ist.

Prinzip: Die Methode beruht auf der leichten Reduzierbarkeit des Ferrichlorids durch Zinnchlorür in der Hitze:



Die völlige Farblosigkeit der Lösung zeigt den Endpunkt der Reduktion an. Um aber ganz sicher zu gehen, setzt man stets einen möglichst geringen Überschuß an SnCl_2 hinzu und beseitigt ihn nachher durch Zusatz von etwas Merkurichloridlösung. Es wird dabei weißes, unlösliches Merkurchlorid und lösliches Stannichlorid gebildet:



Nach dieser Behandlung, welche in wenigen Minuten vorgenommen werden kann, setzt man der Lösung etwas Mangansulfat hinzu und kann sofort die Titration mit Permanganat vornehmen.

Erfordernisse:

- a) Zinnchlorürlösung. Man löst 250 g Zinnchlorür in 200 ccm konzentrierter Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 2 l.
- b) Salzsäure. 1 Teil konzentrierter HCl + 1 Teil Wasser.
- c) Merkurichloridlösung. Man sättigt Wasser mit dem reinsten käuflichen Salz.
- d) Mangansulfatlösung vgl. S. 506.

Ausführung: Man löst das Ferrisalz in 20 ccm der Salzsäure b, erhitzt zum Sieden, entfernt die Flamme und läßt zu der heißen Lösung tropfenweise Zinnchlorürlösung a bis eben zur Entfärbung fließen. Nun verdünnt man mit ausgekochtem, kaltem Wasser auf 100 ccm und fügt sofort 10 ccm der Merkurichloridlösung (c) hinzu, wodurch eine geringe weiße, seidenartige Fällung von Hg_2Cl_2 ¹⁾ entsteht. Hierauf verdünnt man auf ca. 500 ccm, fügt 6—8 ccm der sauren Mangansulfatlösung d hinzu und titriert mit Permanganatlösung, bis die schließlich auftretende schwache Rosa-farbe einige Sekunden bestehen bleibt.

Beispiel: Bestimmung des Eisengehaltes eines Hämatits (Fe_2O_3). Man wägt 0.25—0.3 g des feingepulverten Minerals in ein Becherglas ab, fügt 2 ccm der Zinnchlorürlösung (a)²⁾ und 15 ccm der Lösung b hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt so lange zum Sieden, bis sich alles Eisenoxyd gelöst hat und der Rückstand rein weiß erscheint (Sand). Diese Operation dauert selten mehr als 10 Minuten. Die so erhaltene ganz schwach gelbe Lösung versetzt man sehr sorgfältig tropfenweise mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung und verfährt im übrigen, wie oben geschildert.

¹⁾ Sollte die durch Merkurichlorid erzeugte Fällung sehr stark oder gar grau gefärbt sein, so ist die Probe zu verwerfen.

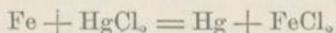
²⁾ Durch den Zusatz von Zinnchlorür wird die Lösung des Hämatits wesentlich beschleunigt.

Bestimmung von metallischem Eisen neben Ferro- und Ferrioxyd.

Diese Bestimmung findet bei der Prüfung des „Ferrumreduktum“ praktische Anwendung. Das Ferrumreduktum wird erhalten durch Reduktion von Fe_2O_3 bei Glühhitze im Wasserstoffstrome. Da aber die Reduktion selten zu Ende geführt wird, so enthält das Präparat neben metallischem Eisen noch Oxyd, und zwar, wie angenommen wird, Fe_3O_4 . Der Wert des Präparats hängt ab von dem Gehalt an metallischem Eisen, das nach einer der folgenden Methoden bestimmt wird.

a) Nach der Methode von Wilner¹⁾-Merck²⁾.

Prinzip: Die Methode beruht darauf, daß eine neutrale Merkurichloridlösung metallisches Eisen nach der Gleichung

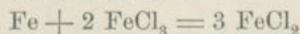


unter Abscheidung von Quecksilber in Ferrochlorid verwandelt, während das Fe_3O_4 nicht angegriffen wird. Das gebildete Ferroeisen titriert man mittels Permanganatlösung.

Ausführung: 0.5 g Ferrumreduktum wird, in Form von möglichst feinem Pulver,³⁾ in einen 100 ccm-Kolben, aus dem die Luft durch CO_2 vertrieben wurde, gebracht, 3 g festes Merkurichlorid und 50 ccm Wasser zugesetzt, über kleiner Flamme zum Sieden erhitzt und eine Minute bei dieser Temperatur erhalten. Hierauf wird der Kolben mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Abkühlen auf 15° wird abermals bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und im verschlossenen Kolben bis zum Absitzen des Niederschlages stehen gelassen. Nun wird die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter gegossen und in einem mit CO_2 gefüllten Kolben aufgefangen. Von diesem Filtrat werden 20 ccm nach dem Ansäuern mit 20 ccm Schwefelsäure (1 : 4), Versetzen mit 10 ccm Mangansulfatlösung⁴⁾ und Verdünnen auf 200 ccm, mit $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung titriert.

b) Nach der Ferrichloridmethode.⁵⁾

Prinzip: Eine neutrale Lösung von Ferrichlorid löst metallisches Eisen unter Bildung von Ferrochlorid:



welches mittels Permanganatlösung titriert wird. Der dritte Teil des so gefundenen Eisens entspricht dem ursprünglich vorhandenen metallischen Eisen.

Ausführung: 0.5 g Ferrumreduktum bringt man in einen mit CO_2 gefüllten 100 ccm-Kolben, fügt 50 ccm Ferrichloridlösung

¹⁾ Farm. Tidskrift 1880, S. 225.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 41 (1902), S. 710.

³⁾ Grobes Pulver wird nicht quantitativ zersetzt.

⁴⁾ Vgl. S. 506.

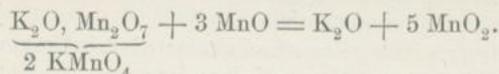
⁵⁾ A. Christensen, Zeitschr. f. analyt. Ch. 44 (1905), S. 535.

(1 g wasserfreies FeCl_3 gelöst zu 20 ccm)¹⁾ hinzu, verschließt den Kolben und schüttelt wiederholt während 15—20 Minuten, füllt den Kolben mit ausgekochtem kaltem Wasser bis zur Marke, mischt, verschließt den Kolben und läßt über Nacht stehen. Von der klaren überstehenden Lösung pipettiert man 20 ccm ab und titriert sie nach (a) mit $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung.²⁾

2. Bestimmung des Mangans nach Volhard.³⁾

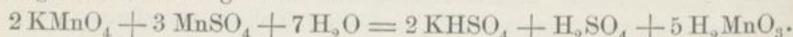
$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = \frac{3 \cdot 54 \cdot 93}{10} = 16 \cdot 479 \text{ g Mn.}$$

Versetzt man eine fast zum Sieden erhitzte ganz schwach saure Lösung von Mangansulfat langsam mit einer Kaliumpermanganatlösung, so erfolgt mit jedem Tropfen eine immer dichter und dunkler werdende Fällung von manganiger Säure (H_2MnO_3), deren Bildung unter gewissen unten angegebenen Bedingungen durch folgendes Schema gegeben ist:

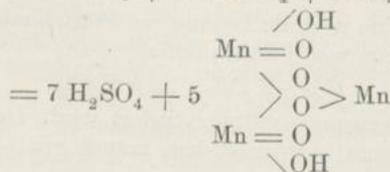


Nach dieser Reaktion zeigen also 2 KMnO_4 , 3 G.-At. Mangan an und, da 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 $\frac{1}{5}$ G.-Mol. KMnO_4 enthalten, so zeigen diese $\frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = 16 \cdot 479 \text{ g Mn an.}$

A. Guyard, welcher zuerst von dieser Reaktion zur Bestimmung des Mangans Gebrauch machte, nahm an, daß sie nach folgender Gleichung verlaufe:



In Wirklichkeit verläuft die Reaktion nicht so, es fällt nicht reine manganige Säure, sondern je nach den Versuchsbedingungen scheiden sich saure Manganomanganite von wechselnder Zusammensetzung aus, z. B. $4 \text{ KMnO}_4 + 11 \text{ MnSO}_4 + 14 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ KHSO}_4 +$

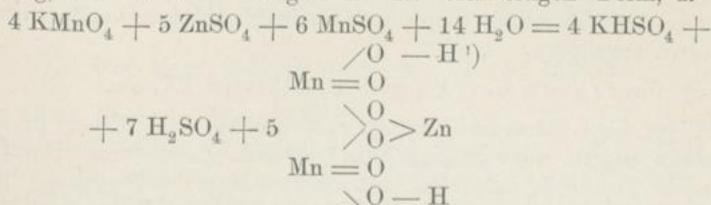


¹⁾ Das Ferrichlorid muß sich in kaltem Wasser klar auflösen. Da es häufig geringe Mengen Ferrochlorid enthält, so muß diese Menge in einem blinden Versuch ermittelt und von der des eigentlichen Versuches in Abzug gebracht werden.

²⁾ Für andere Methoden zur Analyse des Ferrumreduktums vergl. E. Schmidt, Ch. Ztg. 21 (1897), S. 700. — A. Marquardt, Ch. Ztg. 25 (1901), S. 743, und L. Wolfrum, Inaug. Dissert. Erlangen 1896. Vergl. auch F. Förster u. V. Herold, Zeitschr. f. Elektroch. 1910, S. 461.

³⁾ Ann. der Ch. und Pharm. 198, S. 318 (vgl. auch Meineke, Ref. d. analyt. Ch. 3 [1883], S. 337 und ebendasselbst 5 [1885], S. 1).

Volhard lehrte nun, daß bei Gegenwart von Calcium-, Baryum- oder besser von Zinksalzen, Manganite dieser Metalle gefällt werden. Der Niederschlag, obgleich wechselnd in der Zusammensetzung, enthält alles Mangan in der vierwertigen Form, z. B.:



Bei Gegenwart von Eisen verläuft die Reaktion im Sinne obiger Gleichung nicht quantitativ, daher verfährt man verschieden, je nachdem Eisen anwesend ist oder nicht.

a) Verfahren bei Abwesenheit von Eisen.

Erfordernisse:

1. Eine $\frac{1}{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung.
2. Eine $\frac{1}{10}$ n. Mangansulfatlösung, erhalten durch Lösen von 4·5300 g wasserfreien Mangansulfats zu 1 l.
3. Eine Zinksulfatlösung, erhalten durch Lösen von 200 g Zinksulfat zu 1 l.
4. Im Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd, erhalten durch Fällen von reinem Zinksulfat mittels Kalilauge, so aber, daß die Lösung nicht alkalisch reagiert. Man wäscht einigemal durch Dekantation mit heißem Wasser und bewahrt, in Wasser aufgeschlämmt, in wohlverschlossener Flasche auf.

Titerstellung der Permanganatlösung.

Man bringt 10 *ccm* der $\frac{1}{10}$ n. Mangansulfatlösung in einen Erlenmeyerkolben, fügt 20 *ccm* Zinksulfatlösung hinzu, verdünnt auf 100 *ccm*, fügt 2—3 Tropfen Salpetersäure²⁾ vom spezifischen Gewichte 1·2 hinzu, erhitzt zum Sieden und fügt unter stetigem Umschütteln Kaliumpermanganat hinzu, bis die überstehende Flüssigkeit bleibend rot gefärbt wird.

Ausführung der Titration.

Liegt eine neutrale Mangansulfatlösung vor, so verfährt man genau wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung. Haben wir

¹⁾ Ich betone, daß die Zusammensetzung der ausfallenden Manganite keine konstante, sondern je nach den Versuchsbedingungen eine andere ist. Welche Zusammensetzung das Zinkmanganit besitzt, ist auch ganz gleichgültig; es kommt nur darauf an, daß alles Mangan darin in der vierwertigen Form vorliegt.

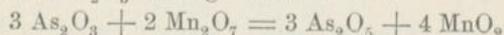
²⁾ Die Salpetersäure bewirkt rasche Klärung der Flüssigkeit, wahrscheinlich wirkt sie koagulierend auf den kolloidalen Niederschlag.

aber eine Manganchloridlösung, so muß diese durch Verdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure völlig von Salzsäure befreit werden. Die so erhaltene möglichst schwach saure Lösung neutralisiert man durch Versetzen mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd, bis etwas von diesem ungelöst in der Flüssigkeit suspendiert bleibt; im übrigen verfährt man, wie oben angegeben.

b) Verfahren bei Anwesenheit von Eisen.

Liegt eine salzsaure Lösung vor, welche alles Eisen in der Ferriform enthält, so verdampft man sie nach Zusatz von Schwefelsäure zur Trockene, befeuchtet mit Salpetersäure und erwärmt mit Wasser, bis alles in Lösung geht. Hierauf neutralisiert man den größten Teil der Säure mit Natronlauge, bringt die Lösung in einen Maßkolben, fügt aufgeschlämmtes Zinkoxyd im Überschusse hinzu, wodurch alles Eisen als Hydroxyd gefällt wird, verdünnt bis zur Marke mit Wasser, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats, wie oben angegeben, mit Kaliumpermanganat.

Nach neueren Untersuchungen wird nach Volhards Methode nicht alles Mangan zu MnO_2 oxydiert; dies erfolgt erst, wenn man einen Überschuß von $KMnO_4$ zusetzt, kocht und dann den Überschuß des $KMnO_4$ mit As_2O_3 -Lösung zurück titriert:



Vergl. E. Deiss, Ch. Ztg. 1910, S. 237, ferner Ed. Donath, Ch. Ztg. 1910, S. 437; ferner Ed. Donath und Rud. Schoffel, Monatshefte 7 (1886), S. 639.

Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl nach H. Procter Smith.¹⁾

Man löst von Flußeisen oder Stahl 0.2 g in 10 ccm Salpetersäure (spezifisches Gewicht = 1.2) auf und vertreibt durch Kochen alle Oxyde des Stickstoffes. Nun fügt man 10 ccm $\frac{1}{100}$ n. Silbernitratlösung hinzu, mischt und setzt 1 g festes Ammonpersulfat zu der Lösung, erhitzt ca. $\frac{1}{4}$ Stunde in Wasser von 70—80°. Sollte sich hierbei die Lösung durch Ausscheidung von Peroxyd trüben, so ist der Mangangehalt der Probe höher als 0.7—0.8%. Man verwirft daher diese Probe und führt einen neuen Versuch aus mit 0.1 g Substanz. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 40—50 ccm und titriert mit arseniger Säure,²⁾ bis der Umschlag von Rot in Grün eintritt. Den Titer der arsenigen Säure ermittelt man

¹⁾ Chem. News. 90 (1904), S. 237, ferner H. Rubicius, Ch. Ztg. Repert. 1905, S. 247, und F. Kunze, Ch. Ztg. 29 (1905), S. 1017. Vergl. auch H. Marshall, Zeitschr. f. analyt. Ch. 43 (1904), S. 418 und 655.

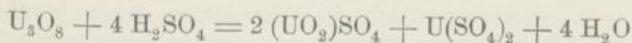
²⁾ Man verwendet hierzu eine Lösung, enthaltend in 6 Liter 3 g Arsen-trioxyd, 9 g Natriumbikarbonat.

mittels eines Normalstahles, der in gleicher Weise wie die Probe verarbeitet wird.

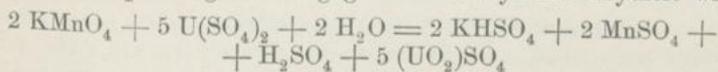
3. Bestimmung des Urans nach der Methode Belhoubek-¹⁾
Zimmermann-²⁾ Hillebrand.³⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{U}{2} = \frac{238 \cdot 5}{2} = 119 \cdot 25.$$

Diese Methode ist vortrefflich geeignet, um die bei der Analyse von Uranmineralien erhaltenen U_3O_8 -Niederschläge auf Reinheit zu prüfen. Sie gründet sich darauf, daß U_3O_8 beim Erhitzen auf $150-175^\circ \text{C}$ mit verdünnter Schwefelsäure 1:6 im Rohre leicht nach der Gleichung:



gelöst wird, unter Bildung von Uranyl- und Uranosulfat, welch letzteres durch Kaliumpermanganatlösung glatt zu Uransulfat oxydiert wird:



woraus folgt, daß $2 KMnO_4$ 5 G.-At. Uran und $1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n.}$

$$KMnO_4\text{-Lösung} \left(= \frac{1}{5} KMnO_4 \right) \frac{1}{2} \text{ G.-At. Uran} = \frac{U}{2} = \frac{238 \cdot 5}{2} = \\ = 119 \cdot 25 \text{ g U anzeigen.}$$

Ausführung: Man bringt die abgewogene Probe U_3O_8 in eine Einschmelzröhre, fügt $10-15 \text{ ccm}$ verdünnte Schwefelsäure (1:6) hinzu, zieht die Röhre vor der Gebläselampe zu einer engen Röhre aus, verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd mittels einer langen bis auf den Boden der Einschmelzröhre reichenden Kapillare und schmelzt zu, ohne die Kapillare zu entfernen. Nun erhitzt man in der Kanone auf $150-175^\circ \text{C}$, bis alles zu einer klaren grünlichen Flüssigkeit gelöst ist. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre, durch Anbringen eines Feilstriches und Berühren desselben mit einem heißen Glasstabe, gießt den Inhalt in eine große weiße Porzellanschale, verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf $500-700 \text{ ccm}$ und titriert mit $\frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4$ -Lösung bis zur bleibenden Rosafarbe.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = 0 \cdot 011925 \text{ g U} = 0 \cdot 013525 \text{ g } UO_2.$$

Bemerkung: Die soeben beschriebene Methode liefert sehr exakte Resultate.

¹⁾ Journ. f. prakt. Ch. 99, S. 231.

²⁾ Ann. der Ch. und Pharm. 232, S. 285.

³⁾ U. S. Geol. Survey Nr. 78 (1889), S. 90.

4. Bestimmung der Oxalsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2}{2} = \frac{90.016}{2} = 45.008 \text{ g.}$$

Man verfährt genau wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung mittels Oxalsäure (vgl. S. 498).

5. Bestimmung des Calciums.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{Ca}}{2} = \frac{40.09}{2} = 20.045 \text{ g.}$$

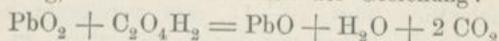
Man fällt das Calcium nach Seite 61 als Calciumoxalat, filtriert, wäscht mit heißem Wasser vollständig aus, spült den noch feuchten Niederschlag mit Wasser in ein Becherglas, läßt mehrmals warme verdünnte Schwefelsäure durch das Filter laufen, um noch anhaftende Spuren von Calciumoxalat zu zersetzen, fügt noch 20 ccm Schwefelsäure (1:1) zu der trüben Lösung, verdünnt auf ca. 300—400 ccm mit heißem Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = 0.002005 \text{ g Ca.}$$

6. Bestimmung des PbO₂-Gehaltes von Mennige (Pb₃O₄) nach Lux ¹⁾.

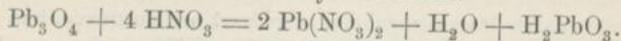
$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{PbO}_2}{2} = \frac{239.1}{2} = 119.55 \text{ g.}$$

Prinzip: Behandelt man Bleiperoxyd (PbO₂) mit Oxalsäure in saurer Lösung, so wird diese nach der Gleichung:



oxydiert. Führt man die Zersetzung mit einer gemessenen Probe titrierter Oxalsäure aus und titriert den Überschuß an Oxalsäure mit Permanganatlösung zurück, so ergibt die Differenz die zur Reduktion des PbO₂ nötige Oxalsäuremenge, woraus das PbO₂ sich berechnen läßt.

Ausführung: Man wägt ca. 1 g Mennige in eine Porzellanschale ab, fügt 20—30 ccm 2 n. Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.08 hinzu, um das Bleioxyd zu lösen.



Hierauf setzt man 50 ccm $\frac{1}{5}$ n. Oxalsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und titriert heiß mit $\frac{1}{5}$ n. KMnO₄-Lösung zurück. Es seien t ccm $\frac{1}{5}$ n. KMnO₄-Lösung verbraucht worden und somit 50—t ccm $\frac{1}{5}$ n. Oxalsäure zur Reduktion des in der abgewogenen Probe Mennige (a) vorhandenen PbO₂.

Da 1000 ccm $\frac{1}{1}$ n. Oxalsäure = 119.55 g PbO₂ sind, so entsprechen 1000 ccm $\frac{1}{5}$ n. Oxalsäure $\frac{119.55}{5} = 23.91 \text{ g PbO}_2$ und

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 19, S. 153.

1 *ccm* 0·02391 *g* PbO₂. Die verbrauchten (50—*t*) *ccm* $\frac{1}{5}$ n. Oxal-
säure entsprechen daher (50—*t*) · 0·02391 *g* PbO₂.

Der Prozentgehalt ist demnach:

$$a : (50-t) \cdot 0\cdot02391 = 100 : x$$

$$x = \frac{(50-t) \cdot 2\cdot391}{a} = \text{‰ PbO}_2.$$

7. Bestimmung des MnO₂-Gehaltes von Braunstein.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{MnO}_2}{2} = \frac{86\cdot93}{2} = 43\cdot465 \text{ g MnO}_2.$$

a) Die Ferrosulfatmethode von Levol u. Poggiale,
modifiziert von G. Lunge.¹⁾

1·0866 *g* des feinstgepulverten und bei 100° getrockneten Braun-
steines bringt man in einen 250 *ccm* fassenden Ventilkolben oder
in einen Kolben mit Contat'schem Aufsatz (vergl. S. 500), verdrängt
die Luft durch Einleiten von CO₂, fügt 75 *ccm* der unten ange-
gebenen sauren Ferrosulfatlösung hinzu, verschließt den Kolben und
erhitzt über kleiner Flamme, bis keine dunklen Teile mehr zurück-
bleiben. Nun kühlt man den Kolben rasch ab, verdünnt den Inhalt
mit 200 *ccm* Wasser und titriert den Überschuß des Ferrosulfats
mit $\frac{1}{2}$ n. KMnO₄-Lösung zurück. Unmittelbar vor dem Versuch
stellt man den Titer der Ferrosulfatlösung, indem man 25 *ccm* der-
selben mit Wasser auf 200 *ccm* verdünnt und mit der Permanganat-
lösung titriert.

Bei der Behandlung des Braunsteines mit Ferrosulfat spielt sich
die folgende Reaktion ab:



Die Berechnung des MnO₂-Gehaltes ergibt sich aus folgendem:

$$\begin{array}{l} 75 \text{ ccm FeSO}_4 \dots \dots \dots \text{erfordern } T \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. KMnO}_4 \\ 75 \text{ ccm FeSO}_4 + 1\cdot0866 \text{ g Braunstein } \dots \dots \dots t \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. KMnO}_4 \\ \hline 1\cdot0866 \text{ g Braunstein erfordern } T-t \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. KMnO}_4, \end{array}$$

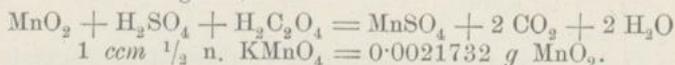
entsprechend (T - t) · 0·02173 *g* MnO₂
und in Prozenten: $\frac{(T-t) \cdot 0\cdot02173 \cdot 100}{1\cdot0866} = 2 \cdot (T-t) \text{ ‰ MnO}_2.$

Die zu dieser Bestimmung zu verwendende Ferrosulfatlösung
bereitet man wie folgt: Man gießt zu 500 *ccm* Wasser unter Um-
rühren 200 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und trägt in die heiß-
gewordene Lösung 100 *g* pulverisiertes kristallisiertes Eisenvitriol, das
sich beim Umrühren sehr rasch löst. Nun verdünnt man zum Liter
mit Wasser. Diese Lösung ist selbstverständlich erst nach dem völligen
Erkalten zu verwenden.

¹⁾ Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. I, S. 569.

b) Die Oxalatmethode von Fresenius-Will,
modifiziert von Mohr.¹⁾

Ca. 1 g des feinstgepulverten und bei 100° getrockneten Brausteines bringt man in einen 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, fügt 75 ccm $\frac{1}{2}$ n. Oxalsäure und 20 ccm Schwefelsäure (1:4) hinzu und erhitzt gelinde, bis keine dunklen Teile mehr zurückbleiben, verdünnt mit 200 ccm heißem Wasser und titriert den Überschuß der Oxalsäure mit $\frac{1}{2}$ n. KMnO_4 -Lösung zurück. Die sich abspielende Reaktion ist die folgende:

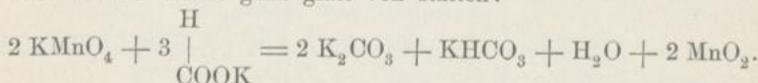


Die Berechnung wird genau wie nach der Ferrosulfatmethode ausgeführt.

8. Bestimmung der Ameisensäure nach Lieben.²⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. } \text{KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{3 \cdot \text{CO}_2\text{H}_2}{10} = \frac{3 \cdot 46.016}{10} = 13.8048 \text{ g Ameisensäure.}$$

Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte in saurer Lösung nur sehr langsam ein, in der Hitze geht Ameisensäure verloren, so daß die Titration in saurer Lösung in offenen Gefäßen nicht ausgeführt werden kann; dagegen geht die Oxydation in alkalischer Lösung schon in der Kälte ganz glatt von statten:



Ausführung: Man neutralisiert die Ameisensäure mit Soda (auch ein erheblicher Überschuß an Soda ist ohne Belang) und läßt die Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur³⁾ einfließen, bis nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende Lösung rötlich erscheint.

9. Bestimmung der salpetrigen Säure nach G. Lunge.⁴⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. } \text{KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{\text{HNO}_2}{2} = \frac{47.018}{2} = 23.509 \text{ g HNO}_2$$

Wegen der Flüchtigkeit der salpetrigen Säure läßt man die Lösung des Nitrits in Wasser oder die Lösung der salpetrigen Säure

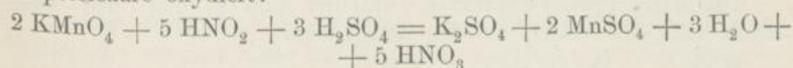
¹⁾ Fresenius-Will führten diese Bestimmung in einem Kohlensäurebestimmungsapparat aus und ermittelten gravimetrisch die Menge des gebildeten Kohlendioxyds, während Mohr die Methode in eine volumetrische verwandelte.

²⁾ Monatshefte XIV, S. 746, und XVI, S. 219 (1895).

³⁾ Man titriert in der Wärme, damit die entstehende manganige Säure sich leicht absetzt, was in der Kälte nicht geschieht.

⁴⁾ B. B. 10 (1877), S. 1075.

in starker Schwefelsäure (Nitrose), aus einer Bürette zu einer abgemessenen, mit Schwefelsäure angesäuerten, auf 40° erwärmten und mit Wasser auf ca. 400 *ccm* verdünnten Probe der gestellten Kaliumpermanganatlösung fließen. Die salpetrige Säure wird dabei glatt zu Salpetersäure oxydiert:

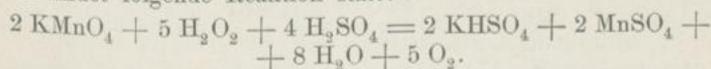


und die Entfärbung der Lösung zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Dabei ist zu bemerken, daß man gegen Ende die Permanganatlösung recht langsam zusetzen muß, weil der Umschlag von rot in farblos stets einige Zeit erfordert.

10. Bestimmung des Wasserstoffperoxyds.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2} = \frac{34 \cdot 016}{2} = 17 \cdot 008 \text{ g H}_2\text{O}_2.$$

10 *ccm* des käuflichen 3⁰/₁₀igen Wasserstoffperoxyds bringt man in einen 100 *ccm*-Kolben, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und bringt von der verdünnten Lösung 10 *ccm* (= 1 *ccm* der ursprünglichen Lösung) in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser auf 200—300 *ccm*, fügt 20—30 *ccm* Schwefelsäure (1:4) hinzu und läßt $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung zufließen. Dabei findet folgende Reaktion statt:



Häufig kommt es vor, daß auf Zusatz des ersten Tropfens der Permanganatlösung bleibende Rotfärbung eintritt, ein sicherer Beweis, daß es an Schwefelsäure fehlt oder daß kein Wasserstoffperoxyd mehr vorhanden ist. In diesem Falle fügt man noch mehr Schwefelsäure hinzu; tritt alsdann die Entfärbung nicht ein, so ist sicher das Präparat verdorben, wovon man sich leicht durch die Titan- oder Chromsäureprobe überzeugen kann (vgl. Bd. I., 6. Aufl., S. 48).

Den Gehalt des Wasserstoffperoxyds pflegt man in Gewichts- und Volumprozenten auszudrücken.

Beispiel: 10 *ccm* der oben erwähnten verdünnten Lösung = 1 *ccm* der ursprünglichen Wasserstoffperoxydlösung erforderten 17·86 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung, entsprechend:

$$17 \cdot 86 \cdot 0 \cdot 0017008 = 0 \cdot 030376 \text{ g H}_2\text{O}_2.$$

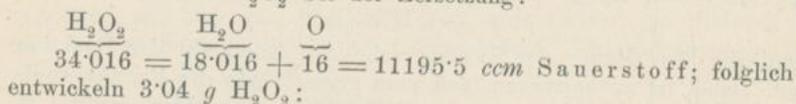
100 *ccm* ¹⁾ käufliches Wasserstoffperoxyd enthalten rund 3·04 Gewichtsprocente H_2O_2 .

¹⁾ Da das spezifische Gewicht der verdünnten Wasserstoffperoxydlösung gleich 1 angenommen werden kann, so gibt obiges Resultat direkt die Gewichtsprocente an.

Das Resultat, in Volumprozenten ausgedrückt, gibt an, wieviel Kubikzentimeter Sauerstoff 100 *ccm* des Wasserstoffperoxyds für sich zu entwickeln vermag.

Wenden wir das auf obiges Beispiel an.

100 *ccm* Wasserstoffperoxyd enthalten 3·04 *g* H₂O₂. Nun entwickelt 1 G.-Mol. H₂O₂ bei der Zersetzung:



$$34\cdot016 : 11195\cdot5 = 3\cdot04 : x$$

$$x = \frac{3\cdot04 \cdot 11195\cdot5}{34\cdot016} = 1000\cdot5 \text{ ccm Sauerstoff bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm.}$$

100 *ccm* des käuflichen Wasserstoffperoxyds entwickeln 1000·5 *ccm* Sauerstoff, also 10mal ihr eigenes Volum. Dies nennt man 10volumprozentiges Wasserstoffperoxyd.

100 <i>ccm</i> 3 ⁰ / ₀ iges Wasserstoffperoxyd	=	10vol. ⁰ / ₀
100 <i>ccm</i> 6 ⁰ / ₀ " "	=	20vol. ⁰ / ₀
100 <i>ccm</i> 9 ⁰ / ₀ " "	=	30vol. ⁰ / ₀ etc.

11. Analyse des Baryumperoxyds.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{BaO}_2}{2} = \frac{169\cdot37}{2} = 84\cdot685 \text{ g BaO}_2.$$

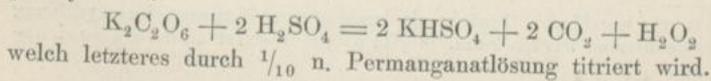
Man bringt 0·2 *g* der Substanz in ein Becherglas von ca. 400 *ccm* Inhalt, übergießt mit 300 *ccm* kaltem Wasser, fügt unter beständigem Umrühren 20—30 *ccm* Salzsäure (1 Vol. HCl, 5 Vol. H₂O) hinzu. Hat sich alles BaO₂ gelöst, so titriert man mit $\frac{1}{10}$ n. KMnO₄-Lösung. Ansäuern mit Schwefelsäure ist nicht zu empfehlen, weil leicht BaO₂ von BaSO₄ umhüllt und so der Titration entgeht.

Eine andere Methode zur Analyse des BaO₂ rührt von Kassner her (Archiv d. Pharm. 228, S. 432), auf die ich nur verweisen will.

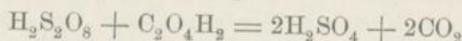
12. Bestimmung des Kaliumperkarbonats.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6}{2} = \frac{198\cdot2}{2} = 99\cdot1 \text{ g K}_2\text{C}_2\text{O}_6.$$

Man bringt 0·25 *g* Kaliumperkarbonat in 300 *ccm* kalte verdünnte Schwefelsäure (1 : 30), wobei es sich unter heftiger Kohlendioxydentwicklung und Bildung eines Äquivalents Wasserstoffperoxyd löst:



Sehr gut läßt sich der Gehalt von Persulfaten nach R. Kempf¹⁾ mittels Oxalsäure ermitteln. Versetzt man eine schwefelsaure Persulfatlösung mit Oxalsäure, so findet keine merkliche Reaktion statt; fügt man aber eine geringe Menge Silbersulfat als Katalysator der Mischung zu, so beginnt sofort eine lebhaft Kohlendioxydentwicklung, die bei Wasserbadtemperatur nach wenigen Minuten aufhört, ein Zeichen der vollendeten Zerstörung der Perschwefelsäure:



Zieht man die unverbrauchte Oxalsäure (die man nach Seite 498 durch Titration mit Permanganat ermittelt) von der ursprünglich angewendeten Menge ab, so erhält man ein Maß für die vorhanden gewesene Perschwefelsäure.

Ausführung: ca. 0.5 g Persulfat versetzt man in einem 400-*ccm* Erlenmeyerkolben mit 50 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure und einer Lösung von 0.2 g Silbersulfat in 20 *ccm* 10%iger Schwefelsäure und erhitzt im Wasserbade, bis die CO_2 -Entwicklung aufhört, was in 15—20 Minuten der Fall ist. Hierauf verdünnt man die Lösung auf ca. 100 *ccm* mit Wasser von etwa 40° und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Permanganat. Weitere Methoden zur Persulfatanalyse siehe S. 495.

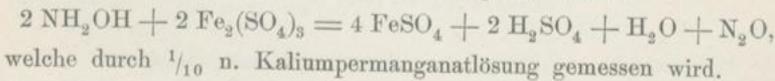
14. Bestimmung des Hydroxylamins nach Raschig.²⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{NH}_2\text{OH}}{2} = \frac{33.034}{2} = 16.517 \text{ g NH}_2\text{OH.}$$

Prinzip: Hydroxylamin wird durch Ferrisalze in der Hitze, in saurer Lösung glatt zu Stickoxydul und Wasser oxydiert, nach der Gleichung:



Dabei entsteht eine äquivalente Menge Ferrosalz:



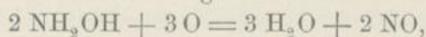
Ausführung: 0.1 g des Hydroxylaminsalzes löst man in einem 500 *ccm* fassenden Kolben in wenig Wasser, fügt 20 *ccm* kaltgesättigte Eisenammoniumalaunlösung und 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:4) hinzu, erhitzt zum Sieden und erhält so mindestens 5 Minuten lang. Nun verdünnt man mit ausgekochtem Wasser auf ca. 300 *ccm* und titriert sofort mit Permanganatlösung.

Bemerkung: Wendet man nur wenig mehr als die theoretische Menge Ferrisalz an, so verläuft die Oxydation des Hydroxylamins

¹⁾ R. Kempf, B. B. 38 (1905), S. 3965.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 241, S. 190.

nicht glatt nach der obigen Gleichung, sondern es spielt sich daneben in wechselnden Verhältnissen folgende Reaktion ab:

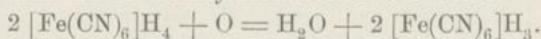


so daß es unmöglich ist, konstante Resultate zu erhalten.

15. Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure nach de Haën.¹⁾

1000 *ccm* $\frac{1}{1}$ n. $\text{KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 = 368.31 \text{ g.}$

Prinzip: Durch Oxydation in saurer Lösung geht die Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferricyanwasserstoffsäure über:



Diese Methode liefert nur dann genaue Resultate, wenn die Titration in sehr verdünnter, stark saurer Lösung vorgenommen wird. Ist die Lösung zu konzentriert in bezug auf Ferrocyanionen, so trübt sich die Lösung infolge der Bildung der schwerlöslichen Verbindung $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2)}$, sorgt man aber für genügend Säure und starke Verdünnung, so läßt sich die Titration nach E. Müller und O. Diefenthäler³⁾ sehr scharf ausführen. Sollte bei der Titrierung eine milchige Trübung entstehen, so braucht man nur zu verdünnen und vorsichtig weiter zu titrieren, dann verschwindet die Trübung wieder. Der Endpunkt der Reaktion gibt sich durch einen Umschlag von grünlichgelb in rötlichgelb zu erkennen und wird durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung stets hervorgerufen.

Ausführung: Man löst ca. 10 g des Kaliumsalzes zu 1 l in Wasser auf. Von dieser Lösung bringt man 50 *ccm* in eine weiße Porzellanschale, fügt 100—150 *ccm* Wasser und 10—20 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 : 4 Vol. H_2O) zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung.⁴⁾

16. Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure.

1000 *ccm* $\frac{1}{1}$ $\text{KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3 = 329.21 \text{ g.}$

Prinzip: Das Ferricyankalium wird in alkalischer Lösung zu Ferrocyanalkalium reduziert und letzteres, wie oben angegeben, mit Kaliumpermanganat titriert.

Ausführung: Man löst in einem 500 *ccm*-Kolben 4.0 g des Ferricyanids in 200 *ccm* Wasser, macht mit Kalilauge stark alkalisch, erhitzt zum Sieden und gießt eine konzentrierte Ferrosulfatlösung hinzu. Anfangs fällt gelbbraunes Ferrihydroxyd, später schwarzes Ferriferrooxyd, welches die Beendigung der Reduktion anzeigt. Nun

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 90, S. 160.

²⁾ Grützner, Arch. Pharm. 240 (1902), S. 62.

³⁾ Zeitschr. f. anorgan. Ch. 1910, S. 418.

⁴⁾ Für weitere Angaben über die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure vergl. H. Bollenbach, Zeitschr. f. analyt. Ch. 47 (1906), S. 687; ferner W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorgan. Ch. 67 (1910), S. 322.

Auf die Messung des Stickoxyds gründet sich die Seite 375 schon besprochene Methode von Schlösing-Grandeau. C. D. Braun¹⁾ mißt das gebildete Ferrisalz, Pelouze und Fresenius das verbrauchte Ferrosalz.

Ausführung: In einen langhalsigen Kolben bringt man eine genau abgewogene Probe Blumendrahtes (ca. 1.5 g) und verdrängt die Luft aus dem Kolben durch 2—3 Minuten langes Einleiten von reinem Kohlendioxyd. Hierauf setzt man 30—40 ccm konzentrierte reine Salzsäure hinzu, verschließt den stets schräg zu haltenden Kolben mittels eines mit Gas-Ein- und -Ableitungsrohr versehenen Kautschukpfropfens, leitet in langsamem Strome CO₂ durch, indem man gleichzeitig bis zur völligen Lösung des Eisens auf dem Wasserbade erhitzt und läßt dann im CO₂-Strome erkalten. Unterdessen wägt man ca. 0.25—0.3 g des Nitrats in einem einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen ab, wirft dieses rasch in den Zersetzungskolben und verschließt sofort wieder. Nun stellt man den Kolben in schräger Lage auf das Wasserbad und erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde lang unter beständigem Durchleiten von CO₂. Die Gasableitungsröhre taucht während der ganzen Operation in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, so daß jedes Eindringen von Luft in den Kolben ausgeschlossen ist. Man erhitzt nun den Inhalt des Kolbens so lange zum wallenden Sieden, bis die dunkelbraune Farbe desselben verschwindet und die rein gelbe Farbe des Eisenchlorids zum Vorschein kommt. Um ganz sicher zu sein, setzt man das Erhitzen noch etwa 5 Minuten fort und läßt im CO₂-Strom erkalten. Hierauf gießt man den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas, spült den Kolben mit ausgekochtem Wasser nach und verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf ca. 400—500 ccm, fügt 10 ccm Mangansulfatlösung²⁾ hinzu und titriert das nicht oxydierte Eisen mit $\frac{1}{2}$ n. KMnO₄-Lösung zurück.

Nun bestimmt man den Eisengehalt des verwendeten Blumendrahtes in einem besonderen Versuche mittels einer kleineren abgewogenen Menge desselben. Man löst das Eisen in Salzsäure, unter genau den gleichen Bedingungen wie bei der eigentlichen Analyse, und führt die Titration nach Zusatz von Mangansulfat aus.

Die Berechnung geschieht wie folgt:

Angewandt seien a g Salpeter und p g Blumendraht und zum Zurücktitrieren des überschüssigen Eisens seien t ccm $\frac{1}{2}$ n. KMnO₄ verbraucht worden; ferner seien zur Titrierung von p g Blumendraht allein T ccm $\frac{1}{2}$ n. KMnO₄-Lösung erforderlich.

Wir haben nun:

$$\begin{array}{rcl}
 p \text{ g Eisen erfordern} & & T \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. KMnO}_4 \\
 p \text{ g } + a \text{ g KNO}_3 & & t \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. KMnO}_4 \\
 \hline
 a \text{ g KNO}_3 & = & (T-t) \frac{1}{2} \text{ n. KMnO}_4
 \end{array}$$

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 81 (1860), S. 421.

²⁾ Vgl. S. 506.

daher enthalten a g Salpeter: $(T-t) \cdot 0.016851$ g KNO_3 und in Prozenten:

$$\frac{(T-t) \cdot 1.6851}{a} = \% \text{KNO}_3.^1)$$

Bemerkung: Diese Methode liefert sehr genaue Resultate, ebenso genau wie die Methode von Devarda (vgl. S. 373), ist aber weniger bequem als diese.

Etwas rascher läßt sich die oben geschilderte Methode ausführen, wenn man einfach den Eisengehalt des Blumendrahtes zu 99.7% annimmt und auf eine besondere Titration des Blumendrahtes verzichtet. Die Mühe ist aber klein und die Resultate genauer und darum ist es zu empfehlen, die Titration auszuführen. Anstatt das nicht verbrauchte Ferrosalz mit Permanganat, nach Zusatz von Mangansulfat, zurück zu titrieren, kann dies mit Kaliumdichromat direkt in der salzsauren Lösung geschehen (vgl. S. 525). Über die Bestimmung des gebildeten Ferrisalzes (vgl. S. 559, 571 und 573).

18. Bestimmung der Vanadinsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{V}_2\text{O}_5}{20} = \frac{182.4}{20} = 9.12 \text{ g V}_2\text{O}_5.$$

Man leitet in die schwefelsaure Lösung eines Alkalinanadats Schwefeldioxyd bei Siedehitze, bis die Lösung rein blau erscheint; die Vanadinsäure wird dabei zu Vanadylsalz reduziert:



Hierauf setzt man das Kochen unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd fort, bis das überschüssige SO_2 völlig vertrieben ist, was man daran erkennt, daß das aus der Flüssigkeit entweichende Gas in eine sehr verdünnte schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung geleitet, diese nicht mehr entfärbt, und titriert heiß mit $\frac{1}{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung.

In der Hitze läßt sich der Endpunkt der Reaktion sehr schön erkennen, in der Kälte aber nicht. Von dieser genauen Methode macht man Gebrauch, wenn es sich um die Bestimmung des Vanadins in Eisen, Stahl und Gesteinen handelt. (Vgl. S. 259 und 261.)

¹⁾ Die Berechnung kann selbstverständlich aus dem verbrauchten Eisen direkt vorgenommen werden. Man hat dann:

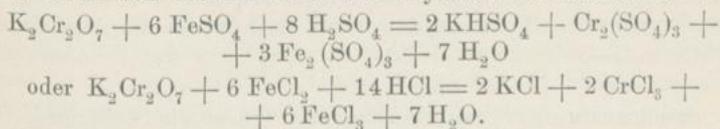
$$\begin{aligned} \text{Fe} : \frac{1}{3} \text{KNO}_3 &= (p - t \cdot 0.027925) : x \\ x &= \frac{(p - t \cdot 0.027925) \cdot \text{KNO}_3}{3 \text{ Fe}} \text{ g KNO}_3 \text{ in } a \text{ g Substanz,} \\ \text{und in Prozenten: } &\frac{100 (p - t \cdot 0.027925) \cdot \text{KNO}_3}{3 \cdot \text{Fe} \cdot a} = \% \text{KNO}_3. \end{aligned}$$

Die Kaliumdichromatmethode.

Bestimmung des Eisens nach der Methode von Penny.

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. $K_2Cr_2O_7 = Fe = 55.85$ g Eisen.

Prinzip: Versetzt man eine salz- oder schwefelsaure Ferrosalzlösung mit einer Alkalichromatlösung, so findet sofort in der Kälte Reduktion des Chromats und Oxydation des Ferrosalzes statt:



Dabei färbt sich, infolge der Bildung des Chromisalzes, die Lösung smaragdgrün.

Den Endpunkt der Reaktion erkennt man durch Prüfen, ob ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung noch die Turnbullaureaktion liefert; sobald diese nicht mehr auftritt, ist kein Ferrosalz mehr vorhanden, die Reaktion ist beendet.

Die zu dieser Titration erforderliche $\frac{1}{10}$ n. Kaliumdichromatlösung bereitet man durch Lösen von $\frac{K_2Cr_2O_7}{60} = 4.9033$ g des nach Seite 34 gereinigten und bei 130° getrockneten Salzes zum l. Anhaftende Feuchtigkeit durch Schmelzen zu beseitigen, ist durchaus zu verwerfen, weil sehr leicht durch Überhitzung oder Einwirkung von Staubschweben Reduktion eintritt. Man erhält so niemals eine klare Lösung; stets ist grünes Cr_2O_3 in der Lösung suspendiert, freilich oft nur in minimalen Spuren.

Ausführung der Titration: Zu der in einem Becherglase befindlichen sauren Ferrosalzlösung (mit ca. 0.1—0.15 g Eisen pro 100 *ccm*) läßt man aus einer Glashahnbürette, im Notfalle auch aus einer gewöhnlichen Mohrschen Bürette mit Schlauchverschluß, von der $\frac{1}{10}$ n. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung fließen.

Von Zeit zu Zeit bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit auf eine weiße Porzellanplatte und daneben einen solchen von einer verdünnten, höchstens 2%igen Lösung von Ferricyankalium¹⁾ und bewirkt mittels eines Glasstabes, daß der Tropfen der Probelösung zu der Ferricyankaliumlösung fließt. Bei Anwesenheit von viel Ferrosalz tritt natürlich sofort eine deutliche Blaufärbung ein; in dem Maße aber, wie das Ferrosalz ab- und

¹⁾ Das zu verwendende Ferricyankalium muß absolut frei von Ferrosalzen sein und da ersteres an der Luft durch Staub oft oberflächlich in nachweisbaren Mengen in letzteres übergeht, so spült man das Salz mehrmals, vor dem endgültigen Lösen, mit kaltem Wasser ab.

das Ferrisalz zunimmt, erhält man eine Grünfärbung, die an den Rändern des in die Ferricyankaliumlösung eindringenden Tropfens am deutlichsten ist.

Sobald keine Spur von Grünfärbung mehr konstatiert werden kann, ist die Reaktion beendet. Bei allen Analysen nach dieser Methode führe man mindestens zwei Titrations aus; die erste ist durch das häufige Tüpfeln nur annähernd richtig. Bei der zweiten kann man fast die ganze erforderliche Menge des Dichromats auf einmal zusetzen und braucht dann zum Tüpfeln mit Ferricyankalium höchstens 2—3 Tropfen der Lösung, welche auf das Gesamtergebnis ohne merklichen Einfluß sind.

Bemerkung: Als Tüpfelmethode steht die Dichromat- der Permanganatmethode an Genauigkeit etwas nach, auf der anderen Seite aber besitzt sie gewisse Vorzüge vor der letzteren; so kann sie ohne Zusatz von Mangansalzen zur Bestimmung von Ferrosalzen in salzsaurer Lösung verwendet werden, auch dann, wenn die Lösung durch suspendierte unlösliche Salze, Filterfasern etc. getrübt ist. Bei der Titration des Eisens mit Kaliumpermanganat in trüben Lösungen läßt sich der Endpunkt nicht so scharf bestimmen. Nicht zu unterschätzen ist ferner der Umstand, daß die normale Kaliumdichromatlösung ohne weiteres bereitet werden kann, durch Abwägen und Lösen der erforderlichen Menge des reinen trockenen Salzes zum Liter. Eine weitere Kontrolle des Titers ist unnötig.

Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahlsorten.

a) Nach W. Hampe.¹⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{Mn}}{20} = \frac{54 \cdot 93}{20} = 2 \cdot 7465 \text{ g Mn.}$$

Prinzip: Behandelt man ein Mangansalz mit Salpetersäure und Kaliumchlorat in der Wärme, so wird alles Mangan zu MnO_2 oxydiert:

$$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KNO}_3 + 2 \text{ClO}_2$$

Das MnO_2 in einem gemessenen Volum saurer Ferrosulfatlösung gelöst und das nicht oxydierte Ferroeisen mit $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung zurücktitriert.

Ausführung: Man löst von manganreichen Verbindungen, Ferromangan 0·3—0·5 g, von Spiegeleisen 1 g, von manganarmen Verbindungen, wie Eisen und Stahl, 2—3 g in einem 600 ccm fassenden Erlenmeyerkolben in 70 ccm Salpetersäure ($d = 1 \cdot 2$) auf. Dabei erhitzt man allmählich zum Sieden und erhält so lange im Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Um hiebei

¹⁾ Ch. Ztg. 7 (1883), S. 73, u. Ch. Ztg. 9 (1885), S. 1478. Vgl. auch Ukena, Stahl u. Eisen, 11 (1891), S. 373.

keine Verluste durch Spritzen zu erleiden, hängt man einen Trichter in den Hals des Kolbens. Sobald die Oxyde des Stickstoffes völlig vertrieben sind, setzt man, ohne das Sieden zu unterbrechen, 12 g Kaliunchlorat hinzu und setzt das Sieden fort, bis nur noch wenige Kubikzentimeter der Flüssigkeit übrig sind und der Boden anfängt trocken zu werden.¹⁾ Nun läßt man etwas abkühlen, fügt ca. 200 ccm kaltes Wasser hinzu und filtriert durch ein doppeltes Filter von 8 cm Durchmesser²⁾ und wäscht den Niederschlag durch vorsichtiges Aufgießen³⁾ von kaltem Wasser, bis einige Tropfen des Filtrats, auf Jodkaliumstärkepapier gebracht, keine Bläuung mehr geben. Die an der Kolbenwandung haftende kleine Menge des Niederschlages, läßt man ruhig im Kolben; man muß nur Sorge tragen, den Kolben mit Wasser gut auszuspülen. Nach dem völligen Auswaschen des Niederschlages bringt man ihn samt Filter in den Kolben, fügt 50—75 ccm titrierte saure Ferrosulfatlösung⁴⁾ hinzu und schüttelt um, bis der Niederschlag sich löst,⁵⁾ verdünnt mit 100 ccm Wasser und titriert das nicht oxydierte Ferroeisen mit $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung zurück.

Die Berechnung des Mangans geschieht wie folgt:

Es seien a g Ferromangan zur Analyse verwendet worden; ferner

verbrauchen 50 ccm Ferrosulfatlösung = T ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4
 und 50 ccm „ + a g Subst. = t ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4

Daher verbrauchen a g Substanz = (T — t) ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_3
 d. h. eine dieser Permanganatmenge äquivalente Eisenmenge, die wir nicht ausrechnen, da:

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{1}{10} \text{ Fe} = \frac{1}{20} \text{ Mn} = 2.7465 \text{ g Mn}$$

anzeigen, so zeigt 1 ccm 0.0027465 g Mn und (T — t) ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 zeigen (T — t) · 0.0027465 g Mn in a g Ferromangan.

Es ist daher

$$a : (T - t) \cdot 0.0027465 = 100 : x$$

$$x = \frac{0.27465 \cdot (T - t)}{a} = \text{‰ Mn.}$$

¹⁾ Bei manganarmen Verbindungen (Eisen, Stahl) darf man das Eindampfen nicht so weit treiben, weil sich dabei leicht basisches Eisensalz abscheidet, das bei der späteren Titration störend wirkt.

²⁾ Man versäume nicht, sich von der vollständigen Ausfällung des Mangans zu überzeugen durch Vornahme der Volhardschen, richtiger der Crummschen Reaktion, vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 128.

³⁾ Durch Aufspritzen des Wassers wird der Niederschlag aufgewirbelt und geht dann trübe durchs Filter.

⁴⁾ 30 g kristallisiertes Ferrosulfat werden in einem Gemische von 900 ccm Wasser und 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure gelöst. (Vgl. S. 519)

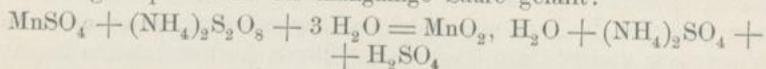
⁵⁾ Sollte der Niederschlag sich nicht vollständig lösen, so fehlt es an Ferrosalz; in diesem Falle fügt man noch 10—20 ccm hinzu.

Bemerkung: Da bei der Titration der Ferrosulfatlösung das Papier des Filters das Resultat beeinflussen kann, so führt man die Titerstellung dieser Lösung ebenfalls bei Gegenwart von einem Filter von derselben Größe aus.

Diese Methode eignet sich ganz vorzüglich zur Bestimmung des Mangans in allen Eisensorten.

b) Nach G. v. Knorres Persulfatverfahren.¹⁾

Prinzip: Erhitzt man eine Lösung von Mangansulfat, welche etwas freie Schwefelsäure enthält mit Ammoniumpersulfat, so wird das Mangan quantitativ als manganige Säure gefällt:



welch letzteres, wie bei der Chloratmethode von Hampe mittels Ferrosulfat titriert wird.

Ausführung: Von den harten Eisensorten (Ferromangan, Spiegeleisen etc.) verwendet man im Stahlmörser möglichst fein zerkleinertes Material, und zwar von Ferromangan 0.3—0.5 g, von Spiegeleisen 1 g zur Analyse. Von den weicheren Eisensorten (Flußeisen, Flußstahl etc.) verwendet man 3 g Bohrspäne. Die abgewogene Substanz wird im Becherglas mit Schwefelsäure (1:10) bei Siedetemperatur behandelt; die harten Eisensorten mit 50, die weichen mit 60 ccm. Sobald die Wasserstoffentwicklung aufhört, filtriert man die Lösung durch ein kleines Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis im Filtrat mit Ferricyankalium kein Eisen mehr nachgewiesen werden kann. Häufig, namentlich bei siliciumreichem Ferromangan, enthält der in Schwefelsäure unlösliche Rückstand noch Mangan, weshalb man bei genauen Analysen nach Ledebur das Filter samt Rückstand in einem Platintiegel naß verbrennt und den Glührückstand mit einigen Tropfen Flußsäure und ca. 1/2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und im Luftbade bis zum Entweichen Schwefelsäuredämpfe erhitzt. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt des Tiegels mit Wasser in das Becherglas zu der Hauptlösung. Hierauf setzt man 150 ccm (für Flußeisen 250 ccm) Persulfatlösung (ca. 60 g Ammonpersulfat pro 1 l)²⁾ hinzu, verdünnt mit Wasser auf etwa 300 ccm und erhitzt zum Sieden. Nachdem die Flüssigkeit 15 Minuten lang gekocht hat, läßt man den Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein Doppelfilter von 8 cm Durchmesser, wäscht und titriert mit Ferrosulfat, genau wie bei der Chloratmethode (vgl. S. 526).

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 14 (1901), S. 1149.

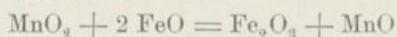
²⁾ Ledebur, Leitfaden f. Eisenhütten-Laboratorium, 6. Aufl. (1903), S. 93.

³⁾ Da das käufliche Salz stets kleine Mengen Bleisulfat und häufig Bleiperoxyd enthält, so läßt man die Lösung vor dem Gebrauche stehen, bis diese Körper sich abgesetzt haben, und gießt dann die überstehende klare Lösung ab.

Bemerkung: Nach Ledebur liefert die Methode stets etwas zu niedrige Zahlen und er empfiehlt den Eisentiter des Permanganats statt mit dem theoretischen Wert 0.491, mit 0.501 zu multiplizieren. Nach Versuchen, die Herr Oesch in diesem Laboratorium ausführte, findet man unter Anwendung des theoretischen Wertes richtige Resultate.

c) Nach J. Pattinson.¹⁾

Prinzip: Versetzt man eine eisenhaltige Manganlösung bei Gegenwart von Calciumsalzen mit Chlorkalklösung, so fällt alles Eisen und Mangan aus, letzteres in Form von Dioxyd, das bestimmt wird durch Lösen des ganzen Niederschlages in einem Überschusse von titrierter Ferrosulfatlösung und Zurücktitrieren des Überschusses an Ferrosulfat.



$$1 \text{ Fe} = 1000 \text{ ccm } \frac{1}{4} \text{ n. KMnO}_4 \text{ entspricht demnach: } \frac{\text{Mn}}{2} = \frac{54.93}{2} = \\ = 27.465 \text{ g Mn.}$$

Ausführung: Man löst 5 g Eisen oder Stahl (von Ferromangan 1 g) in Salzsäure, oxydiert die Lösung mit Salpetersäure, verdampft auf ein kleines Volum, gießt in einen 100 ccm-Kolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Von der gut gemischten Lösung bringt man 20 ccm in ein ca. 1 l fassendes Becherglas und neutralisiert mit reinem Calciumkarbonat. Man setzt das Calciumkarbonat in kleinen Portionen hinzu, bis die Lösung schließlich ganz dunkelbraun, aber noch klar erscheint. Hierauf fügt man 50 ccm Chlorkalklösung²⁾ und gleich darauf Calciumkarbonat unter beständigem Umrühren hinzu, bis ein Teil desselben beim weiteren Umrühren nicht mehr gelöst wird. Nun versetzt man den schlammigen Inhalt des Glases mit 700 ccm heißem Wasser, rührt um und läßt den Niederschlag sich absetzen, was leicht in 2—3 Minuten geschieht. Ist die überstehende Lösung violett (infolge der Bildung von Calciumpermanganat), so fügt man 1—2 Tropfen Alkohol hinzu, kocht auf und läßt den Niederschlag sich wieder absetzen, wobei die überstehende Flüssigkeit meist farblos wird. Sollte sie aber doch noch violett erscheinen, so fügt man wieder Alkohol hinzu, kocht auf etc., bis sie farblos wird. Jetzt gießt man die überstehende Lösung durch ein Filter, das in einem mit Platinkonus versehenen Trichter sitzt und auf einem Filtrierkolben befestigt ist. Den Niederschlag wäscht man viermal durch Dekantation mit je 300 ccm heißem Wasser, bringt ihn, ohne sich um die an der Becherglaswandung festhaftenden Reste zu kümmern, auf das Filter und wäscht unter Anwendung der

¹⁾ Journ. of the Ch. Soc. 1879 (Juni), S. 365.

²⁾ Die Chlorkalklösung bereitet man durch Schütteln von 15 g frischem Chlorkalk mit einem Liter Wasser und Stehenlassen bis zur Klärung der Lösung.

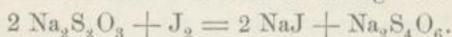
Pumpe so lange aus, bis die Waschflüssigkeit Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Nun bringt man den Niederschlag samt Filter in das Becherglas, worin die Fällung geschah, fügt 50 *ccm* einer schwefelsauren, mit Kaliumdichromat frisch eingestellten Ferrosulfatlösung¹⁾ hinzu, rührt um, bis der Niederschlag sich vollständig löst²⁾ (Filtrierpapier und manchmal etwas Gips bleiben ungelöst) und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit Kaliumdichromatlösung zurück. Um jeden Fehler, der durch Reduktion der Dichromatlösung durch das Filter entstehen könnte, zu kompensieren, setzt man bei der Titerstellung der Ferrosulfatlösung ebenfalls ein gleichgroßes Filter der Lösung hinzu.

Die Berechnung ist der unter *a* ganz analog.

Bemerkung: Diese Methode ist nach meinen Erfahrungen eine der besten zur Bestimmung des Mangans in manganarmen Eisensorten. Es lassen sich leicht in vier Stunden vier solcher Bestimmungen nebeneinander vollenden. Für die Untersuchung manganreicher Legierungen eignet sich diese Methode nicht so gut, wie die beiden vorhergehenden.

Jodometrie.

Die folgende Reaktion bildet die Grundlage der Jodometrie.



Versetzt man also eine unbekannte Jodlösung mit etwas Stärkelösung und läßt zu der blaugewordenen Flüssigkeit aus einer Bürette die Natriumthiosulfatlösung fließen, so schlägt, sobald alles Jod nach obiger Gleichung zu Jodwasserstoff (NaJ) reduziert ist, die blaue Farbe sofort in farblos um. Diese Reaktion zählt zu den empfindlichsten der analytischen Chemie. Ist also eine Natriumthiosulfatlösung von bekannter Stärke gegeben, so haben wir nicht nur ein Mittel, um freies Jod, sondern auch um alle diejenigen Körper zu bestimmen, welche, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Chlor entwickeln. Die Jodometrie ist nicht nur eine der exaktesten analytischen Methoden, sondern auch eine von allgemeinsten Anwendbarkeit. Wir bedürfen hierzu einer $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung, einer $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung³⁾ und als Indikator einer Stärkelösung.

Bereitung der $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

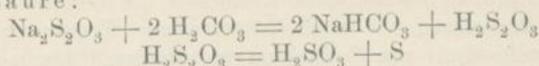
Aus obiger Gleichung ist ersichtlich, daß 1 G.-At. J = 1 G.-Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1$ G.-At. H ist. Wir müssen daher genau $\frac{1}{10}$ G.-Mol. des kristallisierten Natriumthiosulfats ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) zum Liter

¹⁾ 30 *g* kristallisiertes Ferrosulfat löst man in einem Gemisch von 900 *ccm* Wasser und 100 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure. (Vgl. S. 519)

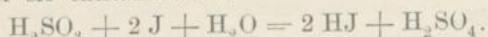
²⁾ Sollte der Niederschlag sich nicht vollständig lösen, so fügt man noch etwas Schwefelsäure (1:1) hinzu, bis die braune Farbe vollständig verschwindet.

³⁾ In einigen wenigen Fällen wendet man $\frac{1}{100}$ n. Lösungen an.

lösen. Eine derartige Lösung würde aber sehr rasch ihren Titer verändern, wegen der zersetzenden Wirkung der im destillierten Wasser enthaltenen Kohlensäure:



und zwar würde der Titer stetig wachsen, weil die entstandene schweflige Säure mehr Jod verbraucht als die Menge Thioschwefelsäure, aus der sie entstanden ist:



Nachdem alle in dem destillierten Wasser vorhandene Kohlensäure verbraucht ist, hält sich die Lösung monatelang ohne nennenswerte Veränderung (vgl. weiter unten).

Man bereitet sich daher eine größere Menge (ca. 5 l) Natriumthiosulfatlösung durch rohes Abwägen der erforderlichen Menge des käuflichen Salzes, und zwar löst man ca. 125 g des kristallisierten Salzes¹⁾ zu 5 l und stellt nach 8—14tägigem Stehen den Titer dieser Lösung nach einer der folgenden Methoden.

Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung.

a) Mit reinem Jod.

Das im Handel vorkommende Jod ist durch Chlor, Brom, Wasser und manchmal durch Cyan verunreinigt und muß daher gereinigt werden. Zu diesem Zwecke verreibt man 5—6 g des käuflichen Jods mit 2 g Jodkalium, wobei sich Chlor und Brom, unter Freisetzung einer äquivalenten Jodmenge, zu Chlor- und Bromkalium umsetzen. Man bringt nun das verriebene Gemisch in ein trockenes Becherglas B, von ca. 300 ccm Inhalt, Fig. 91, setzt das einerseits zugeschmolzene Kugelrohr K, das man mit Wasser von Zimmertemperatur füllt, auf, umgibt das Glas mit einem Asbestzylinder und erhitzt auf einem Drahtnetze über ganz kleiner Flamme. Das Jod sublimiert rasch und setzt sich als kristallinische Kruste vollständig an das untere Ende des Kugelrohres an. Es geht hierbei fast kein Jod verloren. Sobald keine oder nur noch ganz wenig violette Dämpfe im Becherglase vorhanden sind, ist die Sublimation beendet. Man entfernt die Flamme, läßt erkalten und hebt das Rohr K mit der festhaftenden Jodkruste heraus. Um letztere von dem Rohre zu entfernen, leitet man bei a kaltes Wasser ein; dadurch zieht sich

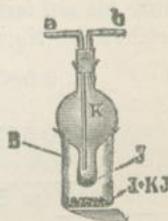


Fig. 91.

¹⁾ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ hat das Mol.-Gew. 248,22. Für 1 l $\frac{1}{10}$ n. Lösung sind 24,822, rund 25 g, für 5 l $5 \cdot 25 = 125$ g erforderlich.

die Röhre etwas zusammen und die Jodkruste läßt sich nun leicht, als zusammenhängendes Stück, durch leichtes Schieben mit einem reinen Glasstabe entfernen. Man fängt sie auf einem Uhrglase auf, zerdrückt zu groben Stücken und wiederholt die Sublimation, diesmal ohne Jodkaliumzusatz, bei möglichst niedriger Temperatur, um das Jod vollständig frei von Jodkalium zu erhalten. Das so erhaltene Jod zerdrückt man im Achatmörser, bringt es auf ein Uhrglas und läßt es bis zum völligen Trocknen 24 Stunden über Chlorcalcium (nicht Schwefelsäure¹⁾) in einem Exsikkator mit nicht eingefettetem Deckel²⁾ stehen.

Das Abwägen des Jods für die Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung. Man beschickt 2—3 kleine Wäagegläser mit tadellos eingeschliffenen Stöpseln, mit je 2—2·5 g reinem, jodatfreiem Jodkalium und $\frac{1}{2}$ ccm Wasser (nicht mehr), verschließt und wägt nach der Schwingungsmethode genau.³⁾ Nun öffnet man die Gläschen, wirft ca. 0·4—0·5 g reines Jod hinein, verschließt sofort und wägt. Gewichts-differenz = Jod. Das Jod löst sich in der konzentrierten Jodkaliumlösung fast momentan auf. Hierauf schiebt man das verschlossene Gläschen durch den Hals eines schräg gehaltenen, mit 200 ccm Wasser und ca. 1 g Jodkalium beschickten, 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolbens, entfernt im Moment des Herunterfallens den Stöpsel und wirft diesen nach. Auf diese Weise geht kein Jod verloren, was in meßbarer Menge der Fall wäre, wenn man den Inhalt des Wäagegläschens in ein Becherglas spülen würde.⁴⁾ Die so erhaltene Jodlösung von bekanntem Gehalt versetzt man unter beständigem Umschwenken mit der Natriumthiosulfatlösung aus der Mohrschen Bürette, bis sie nur noch ganz schwach gelb erscheint, setzt 2—3 ccm Stärkelösung hinzu und titriert sorgfältig weiter bis auf farblos. Aus dem Mittel von 2 oder 3 Bestimmungen wird der Titer der Natriumthiosulfatlösung berechnet. Es wurde so gefunden:

0·5839 g Jod verbrauchten	50·07 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
	1 ccm = 0·011661 g Jod
0·5774 g Jod verbrauchten	49·42 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	1 ccm = 0·011683 g Jod.

Im Mittel zeigt also 1 ccm = 0·011672 g Jod an.

¹⁾ Ich konnte wiederholt in Jod, das 24 Stunden über Schwefelsäure gestanden hatte, Schwefelsäure nachweisen.

²⁾ Fett wird leicht von Joddämpfen angegriffen, unter Bildung von Jodwasserstoff, der zu einer nachträglichen Verunreinigung des Jods beitragen kann.

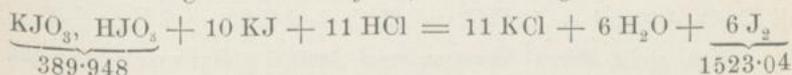
³⁾ Da das Lösen des Jodkaliums im Wasser unter starker Temperaturerniedrigung vor sich geht, so beschlägt sich das Wäagegläschen außen mit Feuchtigkeit, was bei sofortigem Wägen Fehler bedingen würde. Man entfernt daher die Feuchtigkeit mittels Filtrierpapiers, stellt das Gläschen $\frac{1}{4}$ Stunde in die Wage, wischt dann mit Hirschleder oder einem leinenen Lappen ab und wägt nach fünf Minuten.

⁴⁾ Wagner machte zuerst auf diese Tatsache aufmerksam, eine Beobachtung, die in diesem Laboratorium bestätigt wurde.

Dividiert man diese Zahl durch die Menge Jod, welche in 1 *ccm* einer wirklichen $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung enthalten sein sollte, also durch 0.012692, so erhält man: $\frac{0.011672}{0.012692} = 0.9196 =$ dem Faktor, womit jedes Kubikzentimeter der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung multipliziert werden muß, um in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n.-Lösung verwandelt zu werden.

b) Mit Kaliumbijdodat nach C Than.¹⁾

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung mit einer Lösung von Kaliumbijdodat, so findet folgende Reaktion statt:



Löst man daher 3.2496 g $\left(= \frac{\text{KJO}_3, \text{HJO}_3}{12} \right)$ des reinen Kalium-

bijdodats zu 1 l Wasser auf, so scheiden 10 *ccm* dieser Lösung, beim Versetzen mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure, genau so viel Jod aus als in 10 *ccm* einer $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung vorhanden ist. Man kann sich also mit Hilfe dieser Lösung zu jeder Zeit eine bekannte Jodlösung verschaffen und somit die Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung vornehmen. Das Kaliumbijdodat kommt jetzt in hohem Grade von Reinheit in den Handel, aber selten so rein, daß man es ohne weiteres zur Herstellung der $\frac{1}{10}$ n. Lösung verwenden kann. Man bereitet vielmehr eine Bijdodatlösung durch Abwägen von 3.2496 g und Lösen zum Liter, bestimmt den Titer dieser Lösung mit auf Jod frisch eingestellter Natriumthiosulfatlösung und benützt sie dann, da sie sich vorzüglich hält, zur späteren Kontrolle der Thiosulfatlösung oder zur Titerstellung einer neuen Thiosulfatlösung.

Ausführung der Titration. Man bringt in ein Becherglas 1–2 g reines Jodkalium, löst in möglichst wenig Wasser, fügt 5 *ccm* Salzsäure (1 : 5) hinzu und hierauf 20–25 *ccm* der Bijdatlösung (nicht umgekehrt). Es scheidet sich sofort das Jod quantitativ aus. Man verdünnt auf ca. 200 *ccm* mit destilliertem Wasser und titriert wie sub a angegeben.

c) Mit Kaliumpermanganat nach Volhard.²⁾

Gießt man zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung Kaliumpermanganat, so wird das Permanganat, unter Abscheidung einer äquivalenten Jodmenge, glatt zu Manganosalz reduziert:

$$2 \text{ KMnO}_4 + 10 \text{ KJ} + 16 \text{ HCl} = 12 \text{ KCl} + 2 \text{ MnCl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ J}_2.$$

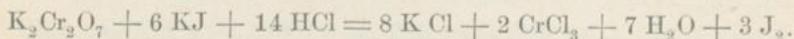
¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. XVI. (1877), S. 477.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. 242, S. 98.

Ist man im Besitze einer genau eingestellten Kaliumpermananganatlösung, so kann man sie sehr gut zur Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung verwenden. Man verfährt dabei genau so, wie mit der Kaliumbijdodatlösung.

d) Mit Kaliumbichromat.

Versetzt man eine saure Jodkaliumlösung (1 : 10)¹⁾ mit Kaliumbichromat, so wird die Chromsäure in der Kälte quantitativ zu grünem Chromisalz reduziert, unter Freisetzung einer äquivalenten Jodmenge:



Man stellt durch Abwägen von 4·9033 g des gereinigten und bei 130° getrockneten Kaliumdichromats (vgl. S. 36) eine $\frac{1}{10}$ n. Lösung her und verfährt bei der Titerstellung genau wie sub c angegeben, mit dem Unterschiede, daß man, nach dem Versetzen der sauren Jodkaliumlösung mit der gemessenen Probe der Dichromatlösung auf 500—600 ccm mit Wasser verdünnt, weil der Endpunkt nicht durch einen Umschlag von blau²⁾ in farblos, sondern von blau in hellgrün angezeigt wird. Bei zu konzentrierter Lösung ist der Umschlag undeutlich, daher die vorgeschriebene starke Verdünnung.

Haltbarkeit der $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

Eine 2 Monate alte Natriumthiosulfatlösung wurde im Juni 1899 mit reinem Jod gestellt und der Titer gefunden zu:

$$1 \text{ ccm} = 0\cdot011672 \text{ g Jod.}$$

Im März 1900, also ca. 8 Monate später, wurde der Titer der selben Thiosulfatlösung gefunden zu: 1 ccm = 0·011672 g J.

Die Lösung hatte sich in 8 Monaten nicht verändert. Der oft empfohlene Zusatz von Ammonkarbonat, um die Lösung haltbarer zu machen, ist ganz zu verwerfen; sie wird dadurch eher verdorben.

Bereitung der $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung.

Es hat keinen Zweck, die Lösung durch Auflösen der theoretisch erforderlichen Menge sublimierten Jods zu bereiten, da sie nicht lange unverändert haltbar ist. Man löst vielmehr 20—25 g reines

¹⁾ In sehr verdünnter mit Schwefelsäure angesäuerter Jodkaliumlösung wird die Chromsäure unvollständig oder gar nicht reduziert.

²⁾ Man setzt bei allen diesen Titrationen gegen Schluß Stärke zu (vgl. S. 532).

Jodkalium in möglichst wenig Wasser im Literkolben, fügt ca. 12·7 g des gewöhnlichen Handelsjods, das man auf einem Uhrglase mittels der Handwage abwägt, dazu und schüttelt so lange um, bis sich alles Jod löst. Dann erst verdünnt man die Lösung mit Wasser bis zur Marke und stellt sie nach einer der folgenden Methoden genau ein.

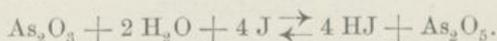
a) Mit $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung.

Von der gut durchgemischten Jodlösung titriert man 25 ccm mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

25 ccm Jodlösung verbrauchen 25·16 cm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Daher ist 1 ccm = 1·0064 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. Lösung.

b) Mit $\frac{1}{10}$ n. Arsenigesäurelösung.

Läßt man auf eine saure Lösung von arseniger Säure Jod einwirken, so wird wohl Jod verbraucht, aber bei verschiedener Verdünnung stets verschiedene Mengen Jod, weil die Reaktion eine umkehrbare ist:



Entfernt man die Jodwasserstoffsäure sofort bei ihrer Bildung, so gelingt es leicht, die Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts in der Kälte quantitativ zu leiten. Dies geschieht, indem man der Lösung einfach ein Alkali hinzufügt, und zwar ein solches, welches selbst kein Jod verbraucht. Alkalihydroxyde kommen selbstverständlich nicht in Betracht, auch normale Alkalikarbonate dürfen, weil sie meßbare Mengen von Jod verbrauchen, nicht verwendet werden. Nur die Bikarbonate der Alkalien sind ohne Wirkung auf Jod,¹⁾ weshalb man Natriumbikarbonat zur Neutralisierung der bei obiger Reaktion sich bildenden Jodwasserstoffsäure benützt.

Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß

$$1 \text{ G.-At. J} = \frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4} = \frac{197\cdot92}{4} = 49\cdot48 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

entspricht; $\frac{1}{10}$ G.-At. J entspricht daher 4·948 g As_2O_3 = 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lösung.

Man verwendet zur Herstellung der $\frac{1}{10}$ n. Arsenigesäurelösung das porzellanartige As_2O_3 des Handels, welches durch Sublimation aus einem Porzellanschälchen auf ein Uhrglas gereinigt wird. Bei Anwesenheit von Arsentrisulfid (es entsteht zuerst ein gelbes Sublimat) muß das Präparat vor der Sublimation gereinigt werden. Man löst es in heißer Salzsäure (1 : 2), filtriert von ungelöstem Arsentrisulfid ab und bringt das gelöste Arsenitrioxyd durch Abkühlung des

¹⁾ Vgl. Seite 567.

Filtrats zur Abscheidung. Die Kristalle wäscht man, nach Abgießen der Mutterlauge, mehrmals mit Wasser und trocknet im Wasserbade, worauf durch Sublimation ein reines Material erhalten wird. Nach 12stündigem Verweilen im Exsikkator über Chlorcalcium, wägt man genau 4.948 g davon ab und löst in einer Porzellanschale in möglichst wenig starker reiner Natronlauge in der Hitze. In 2—3 Minuten ist alles gelöst. Nun gießt man die Lösung mittels eines Trichters in den Literkolben und spült die Schale sorgfältig aus, fügt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und hierauf reine verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung der Lösung. Dann löst man ca. 20 g Natriumbikarbonat in 500 ccm kaltem Wasser, filtriert und fügt diese Lösung hinzu. Sollte die Lösung noch rot erscheinen, so setzt man noch einige Tropfen Schwefelsäure zu und füllt schließlich bis zur Marke auf. Nach gehörigem Durchmischen der Lösung füllt man sie in eine Bürette und titriert eine abgemessene Probe der Jodlösung, wie sub *a* angegeben.

Die Stärkelösung.

5 g Stärke verreibt man aufs feinste, rührt mit ganz wenig kaltem Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an und gießt diesen langsam zu 1 l, in einer Porzellanschale befindlichen, kochenden Wassers. Das Kochen setzt man noch 1—2 Minuten fort, bis eine fast klare Lösung entsteht. Nun kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser, läßt über Nacht ruhig stehen und filtriert in kleine, ca. 50 ccm fassende Arzneiflaschen. Diese stellt man bis zum Halse in ein Wasserbad, erhitzt zwei Stunden lang und verschließt mit weichen Korken, die man zuvor durch die Flamme gezogen hat. Die so sterilisierte Stärke hält sich in verschlossener Flasche, ohne die mindeste Spur von Schimmelbildung zu zeigen, fast unbegrenzt lang. Stärkelösung, welche H. N. Stokes nach obiger Vorschrift in diesem Laboratorium bereitete, war nach 1½ Jahren vollkommen klar und ebenso empfindlich wie frisch bereitete. Nach dem Öffnen der Flasche tritt nach einer Woche Schimmelbildung ein; deshalb füllt man die Lösung in kleine Flaschen, so daß sie verbraucht wird, ehe sie verdirbt.

Weit bequemer ist die Zulkowskysche wasserlösliche Stärke, welche als Brei im Handel vorkommt. Das Reagens bereitet man durch Lösen einer kleinen Probe des Breies in kaltem Wasser.

Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion.

Wie schon Bd. I, 6. Aufl., Seite 271, auseinandergesetzt, erzeugt Jod mit Stärke nur bei Gegenwart von Jodwasserstoff oder löslichen Jodiden eine Blaufärbung, und zwar ist die Entstehung der Blau-

färbung nicht nur von der Anwesenheit des Jodids, sondern in hohem Maße von der Konzentration der Jodidlösung abhängig. Bei der gleichen Menge Jodid und verschiedenen Flüssigkeitsmengen können unter Umständen ganz verschiedene Jodmengen zur Hervorrufung der Blaufärbung erforderlich sein. Es geht daraus hervor, daß man bei der Analyse, so weit als möglich, für dieselbe Konzentration wie bei der Titerstellung sorgen muß. Bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ n. Lösung ist der durch Nichteinhaltung dieser Regel bedingte Fehler meist so klein, daß er vernachlässigt werden kann; bei $\frac{1}{100}$ n. bedingt er ganz enorme Fehler.

Als Belege hierfür diene das Folgende: Es wurde zu verschiedenen Wassermengen je 1·5 ccm Stärkelösung gefügt und $\frac{1}{100}$ n. Jodlösung bis zur eben sichtbaren Blaufärbung zugesetzt

ccm Wasser	$\frac{1}{100}$ n. Jodlösung
50	0·15 ccm
100	0·30 ccm
150	0·47 ccm
200	0·64 ccm

Derselbe Versuch, mit 3 ccm Stärkelösung ausgeführt, gab fast dasselbe Resultat. Als aber der Lösung 1 g Jodkalium zugesetzt wurde, gestalteten sich die Resultate wie folgt:

ccm Wasser	$\frac{1}{100}$ Jodlösung
1. 50 ccm + 1 g KJ	0·04 ccm
2. 100 ccm + 1 g KJ	0·04 ccm
3. 150 ccm + 1 g KJ	0·04 ccm
4. 200 ccm + 1 g KJ	0·14 ccm
5. 500 ccm + 1 g KJ	0·32 ccm
6. 500 ccm + 3 g KJ	0·32 ccm
7. 620 ccm + 3 g KJ	0·32 ccm

Wie ersichtlich, ist die zur Hervorrufung der Blaufärbung erforderliche Jodmenge ohne Zusatz von Jodkalium ¹⁾ direkt proportional der Verdünnung. Enthält die Lösung 1 g Jodkalium, so wird, um Blaufärbung hervorzurufen, die gleiche Jodmenge verbraucht, einerlei, ob 50, 100 oder 150 ccm vorliegen; von da an wird mehr Jod verbraucht, gleichgültig, ob die Lösung 1 oder mehrere Gramme Jodkalium enthält. (Vgl. Versuch 5 und 6.)

Um die Wirkung des Jodids noch deutlicher zu zeigen, wurden 50 ccm Wasser mit ganz schwachem Jodwasser, also bei völliger Abwesenheit von Jodid, bis zur Blaufärbung titriert und dann der Versuch unter Anwendung von 1 g Jodkalium wiederholt. Es waren im ersteren Falle 15 ccm, im letzteren nur 1·5 ccm Jodwasser zur Erzeugung der Blaufärbung erforderlich.

¹⁾ Bei der $\frac{1}{100}$ n. Lösung war nur die zur Herstellung der Lösung nötige Jodkaliummenge vorhanden. (100 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lösung wurden auf 1 l verdünnt.)

Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ n. Lösungen ohne Zusatz von Jodkalium, waren bis zu 300 *ccm* stets die gleiche Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung (0.03 *ccm*¹⁾ zur Hervorrufung einer deutlichen Blaufärbung erforderlich. Bei Anwendung von 600 *ccm* Flüssigkeit waren 0.06 *ccm*, bei 800 *ccm* 0.12 *ccm* und bei 1000 *ccm* 0.15 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung nötig. Auf Zusatz von 1 *g* Jodkalium trat bei Anwendung von 1000 *ccm* Flüssigkeit, auf Zusatz von 0.06 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung, Blaufärbung ein.

Aufgaben, die mittels Jodometrie gelöst werden können.

1. Bestimmung von freiem Jod.

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 12.692 *g* J.

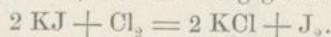
Das Jod sei in einer Jodkaliumlösung gelöst.

Man titriert die Lösung entweder mit Natriumthiosulfat oder mit arseniger Säure, genau wie bei der Titerstellung der Jodlösung (vgl. S. 535).

2. Bestimmung des Chlorgehaltes eines Chlorwassers.

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 3.546 *g* Cl.

Man läßt ein bekanntes Volum des Chlorwassers zu einer Lösung von überschüssigem Jodkalium fließen²⁾ und titriert das durch das Chlor freigesetzte Jod, wie oben angegeben.



3. Bestimmung des Bromgehaltes eines Bromwassers.

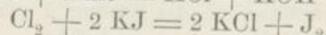
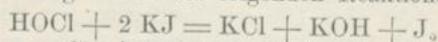
1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 7.992 *g* Br.

Man verfährt genau so wie sub 2.



4. Bestimmung von freier unterchloriger Säure neben Chlor nach Lunge.

Die Bestimmung beruht auf folgenden Reaktionen:



1 G.-Mol. unterchlorige Säure setzt 1 G.-Mol. Jod in Freiheit, erzeugt aber daneben 1 G.-Mol. KOH, während 1 G.-Mol. Chlor die gleiche Menge Jod in Freiheit setzt, unter Erzeugung von neutralem Kaliumchlorid; die Lösung reagiert nach der Titration

¹⁾ 0.03 *ccm* = 1 Tropfen.

²⁾ Dabei hält man die Spitze der Pipette dicht oberhalb der Oberfläche der Jodkaliumlösung, die sich in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel befindet, verschließt hierauf die Flasche, schüttelt kräftig durch und titriert erst dann das ausgeschiedene Jod.

des Jods mit Natriumthiosulfat neutral. Das von der unterchlorigen Säure erzeugte Kaliumhydroxyd dient als Maß für diese Säure.

Ausführung: Man versetzt eine Jodkaliumlösung mit einer gemessenen Probe $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure, läßt zu dieser Lösung eine abgemessene Probe des Gemisches von Chlor und unterchloriger Säure fließen und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung. Die nun farblos gewordene Lösung versetzt man mit Methylorange und titriert den Überschuß der zugesetzten Säure mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH zurück. Das von der unterchlorigen Säure erzeugte KOH erfordert halb so viel $\frac{1}{10}$ n. Lauge zur Neutralisation, als $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zur Reduktion des durch die unterchlorige Säure freigesetzten Jods.

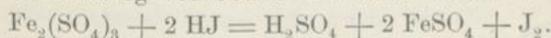
Beispiel: Angewandt V ccm Chlor + unterchlorige Säure. Vorgelegte $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure = t ccm. Zur Bestimmung des Gesamtjods seien T ccm $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfat und zur Zurücktitrierung des Säureüberschusses t_1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge verbraucht worden. Die zur Neutralisation des von der unterchlorigen Säure erzeugten Kaliumhydroxyds = $t - t_1$ ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure = $2(t - t_1)$ ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung.

Daher ist $(t - t_1) \cdot 0.005247^1$ = Gramm HOCl in V ccm Lösung und $[T - 2(t - t_1)] \cdot 0.003546$ = Gramm Cl in V ccm Lösung.

5. Bestimmung von Jod in löslichen ²⁾ Jodiden.

a) Durch Zersetzen mit Ferrisalzen.

Versetzt man ein lösliches Jodid mit einem Überschuß an Eisenammoniumalaun und säuert mit Schwefelsäure an, so wird das Ferrisalz unter Abscheidung von Jod zu Ferrosalz reduziert:



Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so geht das Jod mit den Wasserdämpfen fort und kann in Jodkalium aufgefangen und titriert werden. Diese Methode eignet sich zur Trennung des Jods von Brom, da Bromide durch Ferrisalz nicht reduziert werden. Das Brom befindet sich in dem Destillationsrückstand und wird am besten auf gravimetrischem Wege bestimmt.

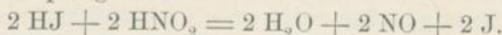
b) Durch Zersetzen mit salpetriger Säure nach Fresenius.

Diese elegante Methode, welche sich besonders dazu eignet, kleine Mengen von Jod neben Brom und Chlor in Mineralwässern

¹⁾ HOCl = 52.468; 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lösung = 0.0052468 g HOCl.

²⁾ Unlösliche Jodide lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen. Will man das Jod in diesem Falle auf volumetrischem Wege ermitteln, so müssen vorerst die schweren Metalle entfernt werden, was nach der Methode von Mensel (Zeitschr. f. analyt. Ch. 12, S. 137) geschehen kann. Die volumetrische Methode bietet jedoch gegenüber der gravimetrischen keine Vorteile.

zu bestimmen, beruht auf der leichten Oxydierbarkeit des Jodwasserstoffes durch salpetrige Säure:



Chlor- und Bromwasserstoffsäure werden durch die salpetrige Säure nicht angegriffen.

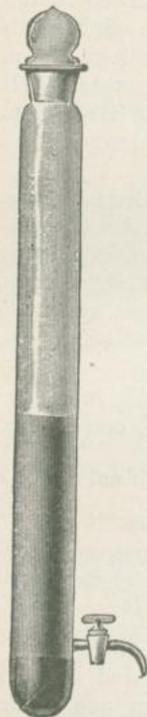


Fig. 92.

Ausführung: In den kleinen Apparat (Fig. 92) bringt man die neutrale oder schwach alkalische jodidhaltige Lösung, säuert mittels verdünnter Schwefelsäure ganz schwach an und gießt etwas frisch destillierten farblosen Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform) hinzu, so daß dieser nicht ganz bis zum Ablaufhahn reicht. Hierauf setzt man 2 oder höchstens 3 Tropfen Nitrose¹⁾ hinzu, verschließt, schüttelt kräftig durch und läßt den Schwefelkohlenstoff sich absetzen. Die an der Wandung hängengebliebenen Schwefelkohlenstofftropfen bringt man durch geschicktes Drehen und Neigen des Apparats zum Abfließen. An der Oberfläche der wässerigen Lösung bleiben einige wenige Schwefelkohlenstofftröpfchen haften, die ebenfalls noch gewonnen werden müssen. Man stellt unter den Hahn einen Trichter, der ein mit Wasser benetztes Filter trägt, entfernt den Stöpsel vom Zylinder und läßt die wässerige Lösung abfließen, wodurch die Schwefelkohlenstofftropfen auf dem Filter zurückbleiben. Der im Zersetzungsapparat verbleibende Schwefelkohlenstoff wird durch dreimaliges Aufgießen und Schütteln mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Wasser läßt man jedesmal durch das zuerst benutzte Filter fließen. Hierauf stellt man den Trichter auf den Zersetzungsapparat, durchsticht das Filter mit einem zugespitzten Glasstabe, spült mit ca. 5 *cm* Wasser die noch am

Filter anhängenden Schwefelkohlenstofftropfen in den Apparat zu der Hauptmenge der Schwefelkohlenstoffjodlösung, fügt 1—2 Tropfen Natriumbikarbonatlösung hinzu und läßt unter kräftigem Schütteln tropfenweise titriertes Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung des rot-violett gefärbten Schwefelkohlenstoffes zufließen.

Den Titer der Natriumthiosulfatlösung stellt man nicht wie gewöhnlich mittels sublimierten Jods etc., sondern mit einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt, ganz in der oben geschilderten Weise.

Bemerkung: Die Methode dient zur Bestimmung von geringen Mengen Jod, neben relativ viel Chlor und Brom, wie es in Mineralwässern vorkommt. Man trachtet darnach, ebensoviel Jod-

¹⁾ Vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 290.

kalium zur Titerstellung zu verwenden, wie in der unbekanntem Lösung vorhanden ist, und erreicht dies leicht durch Vergleichung der Färbung der Schwefelkohlenstoffjodlösung. Das zur Titerstellung zu verwendende Jodkalium muß rein sein, was durch eine gravimetrische Jodbestimmung des bei 170—180° getrockneten Präparats festgestellt wird.

Der Grund, weshalb der Titer der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in der oben geschilderten Weise gestellt werden muß, ist folgender:

Durch Ausschütteln der wässrigen Jodlösung mit Schwefelkohlenstoff geht nach dem Teilungsgesetze¹⁾ nicht alles Jod, wohl

¹⁾ Schüttelt man die Lösung eines Stoffes mit einem zweiten Lösungsmittel, das sich mit dem ersten nicht mischt, so verteilt sich die ursprüngliche Substanz in die beiden Lösungsmittel, und zwar steht die Konzentration (Gehalt pro 1 *ccm*) der beiden Lösungen, in bezug auf den gelösten Stoff, stets in einem konstanten Verhältnis.

Befinden sich x *g* Jod in V *ccm* Wasser gelöst, so bleiben, beim Ausschütteln dieser Lösung mit V_1 *ccm* Schwefelkohlenstoff, x_1 *g* Jod in der wässrigen Lösung zurück und $x - x_1$ gehen in den Schwefelkohlenstoff über.

Die Menge x_1 ergibt sich aus der Gleichung:

$$1. \frac{x_1}{V} = \frac{x - x_1}{V_1} \cdot k; \text{ woraus } x_1 = x \frac{V k}{V_1 + V k}$$

$\frac{x_1}{V}$ und $\frac{x - x_1}{V_1}$ sind die nach der Teilung herrschenden Konzentrationen und k ist der Teilungskoeffizient. Schüttelt man die zurückgebliebene wässrige Lösung mit V_1 *ccm* frischem Schwefelkohlenstoff von neuem aus, so bleiben x_2 *g* Jod in der wässrigen Lösung zurück, während $x_1 - x_2$ in den Schwefelkohlenstoff übergehen.

Es ist daher die zurückgebliebene Jodmenge:

$$2. x_2 = x \left(\frac{V k}{V_1 + V k} \right)^2$$

und nach n -maligem Ausschütteln würden in der wässrigen Jodlösung

$$3. x_n = x \left(\frac{V k}{V_1 + V k} \right)^n \text{ g Jod zurückbleiben.}$$

Es ist vorteilhafter, die ursprüngliche wässrige Jodlösung öfters mit kleinen Mengen als einmal mit einer großen Menge Schwefelkohlenstoff auszuschütteln.

Beweis: Gesetzt, wir hätten V *ccm* der wässrigen Jodlösung in einem Versuch einmal mit V_1 *ccm*, in einem anderen Versuch zweimal mit $\frac{V_1}{2}$ *ccm*

Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, so blieben beim ersten Versuch $x_1 = \left(\frac{V k}{V_1 + V k} \right) x$, beim zweiten Versuch $x_2 = \left(\frac{V k}{\frac{V_1}{2} + V k} \right)^2 \cdot x$ Gramm Jod

in der wässrigen Lösung zurück und es verhalten sich:

$$x_1 : x_2 = \left(\frac{V k}{V_1 + V k} \right) x : \left(\frac{V k}{\frac{V_1}{2} + V k} \right)^2 \cdot x$$

Setzt man $x_1 = 1$, so ist:

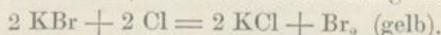
$$x_2 = \frac{V V_1 k + (V k)^2}{V V_1 k + (V k)^2 + \frac{V_1^2}{4}}$$

aber der größte Teil des Jods in den Schwefelkohlenstoff über. Indem wir aber die Analyse und die Titerstellung in gleicher Weise ausführen, wird der hiedurch entstandene Fehler kompensiert.

Sollte nach einmaligem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff die überstehende Lösung gelblich gefärbt erscheinen, so muß sie ein zweites, eventuell ein drittes Mal mit einer neuen Menge Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden.

6. Bestimmung des Broms in löslichen Bromiden nach Bunsen.

Versetzt man eine farblose Bromidlösung in einer Porzellanschale mit titriertem Chlorwasser, so findet Gelbfärbung der Lösung statt:



Erhitzt man nun die Lösung zum Sieden, so entweicht das freigesetzte Brom und die Lösung wird wieder farblos. Man fährt so lange mit dem Zusatze des Chlorwassers fort, bis keine Gelbfärbung mehr eintritt.

Bereitung und Titerstellung des Chlorwassers. Man verdünnt 100 *ccm* gesättigten Chlorwassers auf 500 *ccm* und stellt den Titer mit bei 170° getrocknetem, reinem Bromkalium, wie oben angegeben. Für die Titerstellung des Chlorwassers verwendet man dieselbe Menge Brom wie zur Analyse. Bei der Titrierung schützt man das Chlorwasser durch Umhüllen der Bürette mit schwarzem Papier vor dem Lichte. Außerdem hält man beim Einfließenlassen des Chlorwassers in die heiße Bromidlösung die Ausflußspitze dicht oberhalb der Flüssigkeit, damit möglichst wenig Chlor durch Verdunstung verloren geht.

Bestimmung des Jods und Broms in Mineralwässern.

Je nach dem Gehalt des Wassers an Halogenen, verwendet man 50—60 *l* Wasser zur Bestimmung.

x_2 ist also kleiner als 1; es bleibt demnach bei zweimaligem Ausschütteln der wässrigen Jodlösung mit einem gegebenen Volum Schwefelkohlenstoff weniger Jod in der wässrigen Jodlösung zurück, als bei einmaligem Ausschütteln mit dem doppelten Volum CS_2 .

Der Teilungskoeffizient k ist nach Berthelot und Jungfleisch¹⁾ $\frac{1}{400}$.

Angenommen nun, wir hätten in 10 *ccm* Wasser 0.005 *g* Jod gelöst und würden diese Lösung mit 1 *ccm* Schwefelkohlenstoff einmal ausschütteln, so blieben in der wässrigen Lösung nach Gleichung 1:

$$x_1 = 0.005 \frac{\frac{1}{400} \cdot 10}{1 + \frac{1}{400}} = 0.005 \cdot \frac{1}{41} = 0.0001 \text{ g, und nach dem zweiten Aus-}$$

schütteln (Gleichung 2) nur noch 0.003 *mg* Jod übrig, also eine zu vernachlässigende Menge.

¹⁾ C. r 69, S. 338.

Die Menge des Jods und Broms ist gegenüber der des Chlors stets sehr klein, so daß man den Eindampfrückstand einer größeren Wassermenge nicht direkt zur Bestimmung von Jod und Brom verwenden kann, sondern durch ein Konzentrationsverfahren eine jod- und bromreiche Mutterlauge herstellen muß.

Ausführung: Man bringt das Wasser literweise in eine große Berliner Porzellanschale, versetzt es, falls es nicht alkalisch¹⁾ ist, mit reiner Natriumkarbonatlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion und verdampft auf ca. $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volums. Dabei scheiden sich Calcium- und Magnesiumkarbonat, nebst Eisenhydroxyd, Manganoxyd etc. aus, während alle Halogensalze in Lösung bleiben. Man filtriert und wäscht den Rückstand gründlich mit Wasser aus. Die so erhaltene Lösung konzentriert man weiter bis zur beginnenden Salzausscheidung und gießt die heiße Lösung in das dreifache Volum absoluten Alkohols, wodurch der größte Teil des Chlornatriums und andere Salze gefällt werden. Nach 12stündigem Stehen filtriert man die alkoholische Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand 5—6mal mit 95%igem Alkohol.

Die alkoholische Lösung, welche alles Jod und Brom und sehr viel Chlor, in Form von Halogensalzen, enthält, versetzt man mit 5 Tropfen konzentrierter Kalilauge und destilliert den Alkohol, indem man gleichzeitig durch eine auf den Boden des die Flüssigkeit enthaltenden Kolbens reichende Kapillarröhre Luft einleitet und dadurch ein Stoßen der Flüssigkeit vermeidet, fast vollständig ab.

Den Destillationsrückstand konzentriert man weiter bis zur beginnenden Salzausscheidung und wiederholt die Fällung mit absolutem Alkohol und das Abdestillieren des letzteren nach Zusatz von 1—2 Tropfen Kalilauge. Diese Operation ist je nach dem Salzgehalte des Wassers 3—6mal zu wiederholen. Der schließlich erhaltene Rückstand wird in einer Platinschale zur Trockene verdampft und behufs Zerstörung der organischen Substanzen mit aufgelegtem Uhrglase schwach geglüht. Den Glührückstand löst man in wenig Wasser auf, filtriert von der Kohle ab,²⁾ säuert ganz schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, setzt das Jod durch Zusatz von 1—2 Tropfen Nitrose in Freiheit, schüttelt zweimal mit Chloroform aus und titriert mit Natriumthiosulfat nach Fresenius³⁾ (vgl. S. 539). In der von der Jodchloroformlösung abgegossenen wässrigen Lösung bestimmt man das Brom. Die saure Flüssigkeit wird nach Zusatz von Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht, 2 Tropfen gesättigter

¹⁾ Alkalisch ist das Wasser, wenn es auf Zusatz von Phenolphthalein, nach dem Kochen, rot gefärbt wird.

²⁾ Sollte das Filtrat nicht völlig farblos sein, so verdampft und glüht man wieder etc., bis dies erreicht ist.

³⁾ Anstatt das Jod in der Chloroformlösung zu titrieren, bestimmt es Lecco auf kolorimetrischem Wege (Zeitschr. f. anal. Ch. XXXV, S. 318).

Zuckerlösung hinzugefügt, zur Trockene verdampft und mit aufgesetztem Uhrglase schwach geglüht, um den Zucker und die vorhandenen Nitrite¹⁾ zu zerstören. Man löst den Glührückstand in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat ganz schwach mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert das Brom mit Chlorwasser nach Bunsen (vgl. S. 542).

Bemerkung: Hat man genügend Mineralwasser zur Verfügung, so ist es besser, die schießlich erhaltene chlor- und jodhaltige Mutterlauge in zwei Portionen zu teilen; in der einen bestimmt man das Jod, wie oben angegeben, in der anderen das Brom und Jod zusammen mittels Chlorwasser und bringt von dem erhaltenen Resultat das Jod²⁾ in Abzug.

7. Bestimmung von Peroxyden nach Bunsen.

Alle Peroxyde der schweren Metalle, welche durch Salzsäure Chlor entwickeln, können mit großer Genauigkeit bestimmt werden, indem man das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung leitet und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat- oder Arsenlösung titriert.

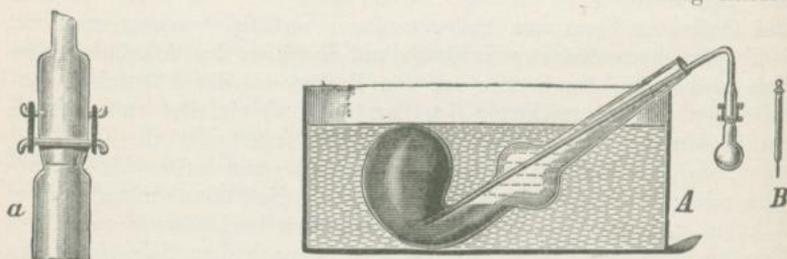


Fig. 93.

Man hat nur Sorge zu tragen, daß das entwichene Chlor ohne Verlust auf das Jodkalium einwirkt. Bunsen wandte zu allen diesen Bestimmungen den in Figur 93 abgebildeten Apparat an. Das kleine, ca. 40 ccm fassende Zersetzungskölbchen trägt eine eingeschlossene Gasentbindungsröhre,³⁾ welche wie in Fig. 93 a ersichtlich, mittels Gummiringen festgehalten wird. Das äußere Ende dieser Röhre verläuft in einer nicht zu engen Kapillare.

¹⁾ Die Nitrite durch bloßes Glühen zu zersetzen, geht nicht an, weil stets Bromverlust entsteht. Durch den Zuckerzusatz werden die Nitrite bei viel niedrigerer Temperatur, ohne Verlust an Brom, zerstört.

²⁾ Da der Titer des Chlorwassers auf Brom gestellt ist, so zieht man die der gefundenen Jodmenge äquivalente Brommenge, von der durch Titration mit Chlorwasser gefundenen Summe des Jods + Broms, in Brom ausgedrückt, ab.

³⁾ Bunsen benützt statt der eingeschlossenen Gasentbindungsröhre eine Röhre von derselben Weite wie der Kolbenhals, die er mit diesem durch Überschieben eines Kautschukschlauches verband.

Ausführung des Versuches:

Die feinpulverisierte Substanz bringt man in das kleine Wäagegläschen (Fig. 93 B) mit angeschmolzenem Glasstäbchen und eingeschliffenem Stöpsel und wägt. Dann faßt man das Röhrchen an dem angeschmolzenen, dünnen Glasstäbchen, ¹⁾ schiebt es offen durch den Hals des völlig trockenen Zersetzungskolbens und läßt die erforderliche Menge (vgl. Braunsteinanalyse, siehe weiter unten) der Substanz durch geschicktes Drehen des Wägröhrchens herausfallen. Durch Zurückwägen des letzteren erfährt man die Menge der abgewogenen Substanz. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, welche je nach der Substanz von verschiedener Konzentration sein muß, setzt die Gasentbindungsröhre auf ²⁾ und schiebt diese sofort in die mit der Jodkaliumlösung beschickte Retorte, wie in der Figur ersichtlich. Nun erhitzt man über kleinem Flämmchen zum Sieden und setzt das Erhitzen fort, bis ca. $\frac{4}{5}$ des Kolbeninhalts in die Retorte überdestilliert ist, entfernt dann das Kölbchen, indem man, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu vermeiden, so lange erhitzt, bis die Röhre aus der Flüssigkeit entfernt ist, und spült die Röhre in die Retorte ab.

Man gießt nun den Inhalt der Retorte in einen geräumigen Erlenmeyerkolben, spült die Retorte mehrmals mit wenig Wasser, dann, weil häufig etwas Jod hartnäckig an der Retortenwandung hängen bleibt und durch Wasser nicht leicht entfernt werden kann, mit Jodkaliumlösung aus und titriert sofort das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung. Auf diese Weise lassen sich Braunstein, Chromate, Bleiperoxyd, Mennige, Cerioxyd, Selen-, Tellur-, Vanadin- und Molybdänsäure etc. rasch und genau bestimmen.

a) Bestimmung des Mangandioxydgehaltes eines Braunsteins.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{MnO}_2}{20} = \frac{86.93}{20} = 4.3465 \text{ g MnO}_2.$$

Wieviel Braunstein soll man zur Analyse verwenden?

Womöglich so viel, daß nicht mehr als eine Bürette voll der $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verbraucht wird. Wir nehmen an, die Substanz sei 100%ig und berechnen, wieviel nötig wäre, um 50 ccm der $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu verbrauchen:

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lös.} : 0.00435 \text{ g MnO}_2 = 50 : x$$

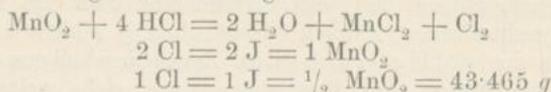
$$x = 50 \cdot 0.00435 = 0.2175 \text{ g MnO}_2$$

¹⁾ Durch Anfassen des Röhrchens an dem Glasstäbchen werden Gewichtsschwankungen durch ungleichmäßige Erwärmung vermieden.

²⁾ Fig. 93 a zeigt, in größerem Maßstabe, wie der Verschluß der Gasentbindungsröhre mit dem Kolben durch Gummiringe gesichert ist.

Wir wägen ca. 0.2 g Substanz des fein gepulverten, bei 100° getrockneten Braunsteins ab, fügen 25 ccm Salzsäure (1 : 2) hinzu, und verfahren wie oben angegeben.

Gestützt auf folgende Gleichung:



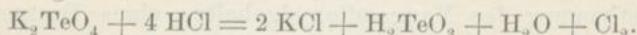
geschieht die Berechnung. Die angewandte Substanz sei = a g und die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = t ccm, dann ist:

$$\begin{aligned} a : t \cdot 0.00435 &= 100 : x \\ x &= \frac{0.435 \cdot t}{a} = \% \text{MnO}_2 \end{aligned}$$

Die Bestimmung von Chromaten, Bleiperoxyd und Selen-säure wird in ganz derselben Weise ausgeführt, nur wendet man zur Zersetzung konzentrierte Salzsäure an.

b) Bestimmung der Tellursäure.

Liegt die Tellursäure als wasserhaltige Tellursäure ($\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) oder als Tellurat vor, so wird die Bestimmung genau so wie bei Selen- und Chromsäure ausgeführt. Liegt aber die Tellursäure als wasserfreie Tellursäure oder Tellursäureanhydrid vor, so kann die Analyse nicht ohne weiteres nach obiger Methode vorgenommen werden, weil diese beiden Körper durch kochende konzentrierte Salzsäure kaum angegriffen werden. Löst man sie jedoch zuvor in wenig konzentrierter Kalilauge ¹⁾ im Zersetzungskolben auf, fügt konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert, so geht die Reduktion glatt von statten.

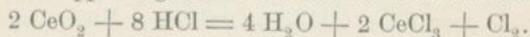


Nach dieser Gleichung entsprechen 1 Cl = 1 J = $\frac{\text{Te}}{2} = \frac{127.5}{2} = 63.75$ g Te.

c) Bestimmung des Cerioxyds.

1000 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = $\frac{\text{CeO}_2}{10} = \frac{172.25}{10} = 17.225$ g CeO_2

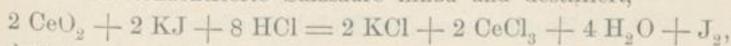
Liegt das Cerioxyd gemischt mit viel Lanthan und Didymoxyd vor, so findet durch Destillation mit starker Salzsäure im Bunsenschen Apparat glatte Reduktion zu Cerosalz statt.



Enthält aber das Gemisch nur wenig Lanthan und Didym oder liegt reines Cerioxyd vor, so ist das Erhitzen mit konzentrierter

¹⁾ In Natronlauge löst sich die wasserfreie Tellursäure ebensowenig wie das Anhydrid, leicht dagegen in Kalilauge.

Salzsäure ohne Wirkung; das Cerioxyd löst sich nicht. Durch Jodwasserstoffsäure aber geht die Reduktion leicht von statten. Zur Ausführung des Versuches bringt man die abgewogene Substanz (ca. 0.67–0.68 g) in den Zersetzungskolben, Fig. 93, fügt 2 g Jodkalium und konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert,

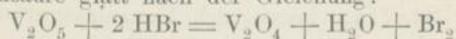


wobei das ausgeschiedene Jod als violetter Dampf mit den Wasserdämpfen in die Retorte übergeht. Bei größeren Jodmengen verstopft sich die Gasentwicklungsröhre leicht, indem sich der Joddampf in der Röhre zu festem Jod kondensiert, wodurch der Kolben platzen kann. Man wendet daher nicht eine kapillar ausgezogene Gasentbindungsröhre, sondern eine solche mit ca. 4 mm weiter Öffnung an, muß aber jeden Luftzug bei der Destillation vermeiden, um ein Zurücksteigen der Lösung in den Zersetzungskolben zu verhüten; bei einiger Sorgfalt gelingt die Operation ganz leicht.

d) Bestimmung der Vanadinsäure.

$$100 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{V}_2\text{O}_5}{20} = \frac{182.4}{20} = 9.12 \text{ g V}_2\text{O}_5.$$

Durch Kochen von Vanadinsäure oder deren Salzen mit konzentrierter Salzsäure findet, unter Chlorentwicklung, Reduktion der Vanadinsäure zu niedrigeren Oxydationsstufen statt. Leider kann man dieses Verhalten der Vanadinsäure nicht zu ihrer Bestimmung verwerten, weil, je nach der Konzentration der Vanadinsäurelösung und der Salzsäure, verschiedene Mengen Chlor entwickelt werden. Die Vanadinsäure wird nicht zu einem bestimmten Oxyd reduziert, dagegen wird nach Holverscheidt¹⁾ die Vanadinsäure durch Bromwasserstoffsäure glatt nach der Gleichung:



zu blauem Vanadylsalz reduziert. Fängt man das freigewordene Brom in Jodkalium auf und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung, wovon 1 ccm = 0.00912 g V_2O_5 entspricht, so läßt sich das Vanadin mit großer Schärfe bestimmen. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 0.3–0.5 g des Vanadats mit 1.5–2 g Bromkalium in den Zersetzungskolben des Bunsenschen Apparats (Fig. 93, S. 544), fügt 30 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und verfährt wie bei der vorigen Methode. Die Zersetzung ist stets beendet, wenn die Lösung rein blau geworden ist.

Wendet man statt Bromwasserstoff, Jodwasserstoff zur Zersetzung der Vanadinsäure an, so wird letztere noch weiter reduziert, fast bis zu V_2O_3 .²⁾ Vollständig zu V_2O_3 wird die Vanadinsäure reduziert, wenn man sie mit Jodkalium, konzentrierter Salzsäure und 1–2 ccm

¹⁾ Dissertation, Berlin 1890.

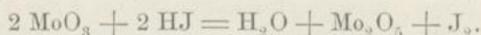
²⁾ Friedheim und Euler, B. B. 28, 2067 (1895).

syrupöser Phosphorsäure in dem Bunsenschen Apparat so lange der Destillation unterwirft, bis keine Joddämpfe mehr entweichen, was nach Al. Steffan stets der Fall ist, sobald die Flüssigkeit bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volums verdampft ist.

e) Bestimmung der Molybdänsäure. ¹⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{MoO}_3}{10} = \frac{144}{10} = 14.4 \text{ g MoO}_3.$$

Die Bestimmung beruht darauf, daß Molybdänsäure durch Jodwasserstoff, unter Abscheidung von Jod, zu Molybdänpentoxyd reduziert wird:



Bemerkung: Diese Methode hat keine praktische Bedeutung, weil es sehr schwer ist, die Reduktion nach der obigen Gleichung quantitativ zu leiten. Destilliert man eine Lösung von Molybdänsäure mit Jodkalium und konzentrierter Salzsäure in dem Bunsenschen Apparat bis zum Verschwinden der Joddämpfe und zum Hellgrünwerden der Lösung, so erhält man nach Gooch und Fairbanks ²⁾ zu wenig Jod. Treibt man aber die Destillation noch weiter, so geht die Reduktion weiter, als obiger Gleichung entspricht und man erhält zu viel Jod. Al. Steffan, ³⁾ welcher die Methode in diesem Laboratorium einer genauen Prüfung unterzog, konnte die Angaben von Gooch und Fairbanks vollauf bestätigen. Durch Bromwasserstoffsäure wird die Molybdänsäure nicht reduziert.

f) Bestimmung der Vanadinsäure neben Molybdänsäure.

Nach Al. Steffan lassen sich Vanadinsäure und Molybdänsäure nebeneinander sehr genau wie folgt bestimmen. Man bestimmt die Vanadinsäure nach Holverscheidt durch Destillation mit Bromkalium und konzentrierter Salzsäure, Auffangen des Broms in Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods (vgl. S. 547). Den Inhalt des Destillierkolbens, welcher das Vanadin als Vanadylsalz und das Molybdän als Molybdänsäure enthält, behandelt man mit Schwefelwasserstoff in einer Druckflasche, filtriert das Molybdänsulfid durch einen Goochtiigel, verwandelt, wie auf Seite 239 a angegeben, in MoO_3 und wägt.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.

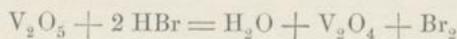
¹⁾ Friedheim und Euler, B. B. 28, 2067 (1895) u. B. B. 29, 2981 (1896).

²⁾ Gooch und Fairbanks, Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII, 101 (1897) und XIV, 317.

³⁾ Al. Steffan, Inaug. Dissertation, Zürich 1902.

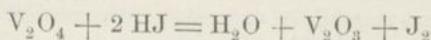
Da Molybdänsäure durch Bromwasserstoff nicht angegriffen durch Jodwasserstoff dagegen unter Abscheidung von Jod zu Mo_2O_5 reduziert wird, so gaben Friedheim und Euler folgende Methode zur Bestimmung der Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander an.

Zuerst destilliert man das Gemisch dieser Säuren nach Holver scheidt mit Bromkalium und Salzsäure, wobei das Vanadinpentoxyd zu Tetroxyd reduziert wird:

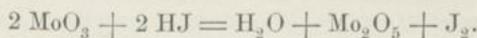


unter Abscheidung von 2 Br, welche jodometrisch bestimmt werden. Hierauf fügt man zu dem erkalteten Destillationsrückstand Jodkalium, Salzsäure und sirupöse Phosphorsäure und destilliert weiter, bis keine Joddämpfe mehr in dem Destillierkolben sichtbar sind und die Lösung hellgrün wird.

Durch diese zweite Destillation soll das Vanadintetroxyd weiter zu V_2O_3 reduziert werden:



und dabei eine ebenso große Jodmenge frei werden, als bei der Reduktion des V_2O_5 zu V_2O_4 . Außerdem soll das Molybdän zu Mo_2O_5 reduziert werden:

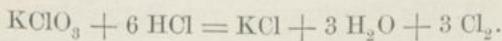


Zieht man also, von dem nach Zusatz des Jodkaliums erhaltenen Jod das bei der Destillation mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Jod ab, so müßte die Differenz der Molybdänsäure entsprechen. Allein dies ist, wie schon Gooch und Fairbanks ¹⁾ gezeigt haben, nicht der Fall.

Der Fehler der Methode liegt darin, daß die Vanadinsäure nur dann vollständig zu V_2O_3 reduziert wird, wenn die Lösung bis auf $\frac{1}{3}$ abdestilliert wird. Hierbei wird aber die Molybdänsäure weiter als bis zu Mo_2O_5 reduziert; es wird zu viel Jod ausgeschieden und man erhält zu hohe Werte für die Molybdänsäure. Treibt man jedoch die Destillation, nach Zusatz des Jodkaliums, nur bis zum Verschwinden der Joddämpfe und bis zur hellgrünen Lösung, so wird das Vanadin nicht zu V_2O_3 reduziert und man erhält zu niedrige Werte für Molybdänsäure.

8. Die Bestimmung von Chloraten

läßt sich in ähnlicher Weise wie die des Braunsteins (vgl. S. 545) ausführen:



¹⁾ Die Angaben von Gooch und Fairbanks sind von Al. Steffan in diesem Laboratorium in jeder Beziehung bestätigt worden.

$$\begin{aligned} \frac{1}{10} \text{ G.-At. Jod} &= 1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{KClO}_3}{60} = \\ &= \frac{122 \cdot 56}{60} = 2 \cdot 0427 \text{ g KClO}_3. \end{aligned}$$

Viele oxydierende Substanzen lassen sich ohne vorhergehende Destillation mit Salzsäure auf jodometrischem Wege bestimmen.

Für weitere Methoden zur jodometrischen Bestimmung von Chloraten verweise ich auf die von H. Ditz, Ch. Ztg. 1901, Nr. 69, S. 727, und die von Luther & Rutter, Zeitschr. f. analyt. Ch. 46 (1907), S. 521.

9. Bestimmung von unterchloriger Säure.

Diese Bestimmung findet bei der Analyse von Chlorkalk Anwendung.

Ausführung: Man tariert ein Wäagegläschen, bringt ca. 5 g Chlorkalk hinein, verschließt und wägt. Dann wird der Inhalt des Gläschens mit Wasser in eine Porzellanschale gespült, mittels eines Pistills zu einem gleichmäßigen Brei verrieben und durch einen Trichter ohne Verlust in einen 500 ccm-Kolben gebracht, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Von der trüben Lösung läßt man 20 ccm zu 10 ccm zehnpromzentiger Jodkaliumlösung fließen, säuert mit Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Man drückt das Resultat in Prozenten Chlor aus.

Bemerkung: Enthält der Chlorkalk Calciumchlorat, so wird letzteres bei der Behandlung mit KJ und Salzsäure zum Teil unter Freisetzung von Jod reduziert, das natürlich mit titriert und als Hypochloritchlor (bleichendes Chlor) in Rechnung gebracht wird. Die Bestimmung des Hypochloritchlors neben Chloratchlor geschieht am besten auf chlorimetrischem Wege mit arseniger Säure. Vgl. S. 575.

10. Die Bestimmung von Jodaten.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{HJO}_3}{60} = \frac{175 \cdot 928}{60} = 2 \cdot 9321 \text{ g HJO}_3$$

Man läßt die Lösung des Jodats zu saurer, überschüssiger Jodkaliumlösung fließen, wobei Jod nach der Gleichung



sich ausscheidet, das nach Seite 531 mit Natriumthiosulfatlösung titriert wird.

11. Die Bestimmung von Perjodaten.

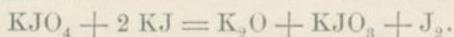
$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{HJO}_4}{80} = \frac{191 \cdot 928}{80} = 2 \cdot 3991 \text{ g HJO}_4$$

Die Bestimmung der Perjodate wird genau so wie die der Jodate ausgeführt; dabei findet folgende Reaktion statt:



12. Bestimmung von Jodaten neben Perjodaten nach E. Müller und O. Friedberger.¹⁾

Versetzt man eine neutrale oder ganz schwach alkalische Lösung eines Alkaliperjodats mit einer Lösung von Jodkalium, so findet folgende Reaktion statt:



Man titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. arseniger Säure, nicht mit Thiosulfatlösung, wobei man ein Maß für das Perjodat hat, denn Jodat ist in neutraler Lösung ohne Wirkung auf Jodkalium. Zur Analyse eines Gemisches von Jodat und Perjodat verfährt man also wie folgt:

Man bestimmt in einer Probe der Substanz Jodat + Perjodat, indem man die Lösung der Substanz zu einer sauren Lösung von überschüssigem Jodkalium fließen läßt und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung.

Eine zweite Probe der Substanz löst man in Wasser, fügt einen Tropfen Phenolphthalein hinzu und, falls die Lösung sauer ist, gibt man Natronlauge zu, bis sie ganz schwach rosa gefärbt ist, im umgekehrten Falle neutralisiert man mit verdünnter Salzsäure. Zu der so ganz schwach alkalischen Lösung fügt man 10 ccm einer kaltgesättigten Natriumbikarbonatlösung und hierauf Jodkalium hinzu und titriert sofort das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. arseniger Säure.²⁾

Beispiel:

a g eines Gemisches von Kaliumjodat + Kaliumperjodat scheiden aus saurer Lösung eine Jodmenge aus, entsprechend T ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und aus alkalischer Lösung eine Jodmenge entsprechend t ccm $\frac{1}{10}$ n. As_2O_3 -Lösung oder 4 t ccm $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in saurer Lösung.

Perjodsäure ist nach (11) vorhanden: $4 t \cdot 0.0024 g =$
 $= \frac{4 t \cdot 0.24}{a} \% \text{ Perjodsäure, und}$

Jodsäure ist nach (10) vorhanden: $(T - 4 t) \cdot 0.00293 g =$
 $= \frac{(T - 4 t) \cdot 0.293}{a} \% \text{ Jodsäure.}$

¹⁾ B. B. 1902, S. 2655.

²⁾ Mit Natriumthiosulfat läßt sich das Jod in der alkalischen Flüssigkeit nicht titrieren.

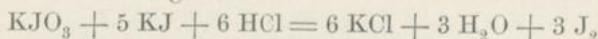
13. Bestimmung von Jodiden.

Nach H. Dietz und B. M. Margosches.¹⁾

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ KJO₃-Lösung = $\frac{5}{60}$ J = $\frac{5}{60} \cdot 126 \cdot 92 = 10 \cdot 577$ g Jod.

Man versetzt die Lösung des Jodids mit einem Überschuß an $\frac{1}{10}$ n. Kaliumjodatlösung, säuert mit Salzsäure an, wirft nach Prince²⁾ einige Stücke Calcit hinein und kocht, bis alles Jod ausgetrieben ist. Hierauf läßt man erkalten, fügt dann einen Überschuß Jodkalium hinzu, wobei von neuem Jod, entsprechend dem Rest des Jodats, ausgeschieden, das mit $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃-Lösung titriert wird.

Aus der Gleichung:



geht hervor, daß $\frac{5}{6}$ des ausgeschiedenen Jods dem Jodid entspricht. Hätte man also *T ccm* $\frac{1}{10}$ n. KJO₃-Lösung verwendet und *t ccm* $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃-Lösung zur Zurücktitration des Jodats gebraucht, so ist:

(T — t) · 0·010577 g Jodidjod vorhanden.

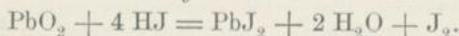
14. Bestimmung von löslichen Chromaten.

Man versetzt eine saure konzentrierte Jodkaliumlösung mit der Lösung des abgewogenen Chromats, verdünnt mit Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod. Vgl. Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung mit Kaliumdichromat (S. 534).

15. Bestimmung des Bleiperoxyds.

Nach der von Topf modifizierten Diehlschen Methode.³⁾

Die Methode beruht darauf, daß Bleiperoxyd mit Kaliumjodid in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von viel Alkaliacetat unter Abscheidung von Jod zu Bleijodid reduziert wird.



Das ausgeschiedene Jod wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, mittels $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃-Lösung titriert.

Ausführung: Ca 0·5 g Substanz werden mit 1·2 g Jodkalium, 10 g kristallisiertem Natriumacetat und 5 *ccm* 5%iger Essigsäure in einen Erlenmeyerkolben gebracht und so lange geschüttelt, bis keine dunklen Partikelchen von unzersetztem Bleiperoxyd mehr vorhanden sind. Dann verdünnt man mit Wasser auf 25 *ccm* und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

¹⁾ Ch. Ztg. 1904, Bd. II, S. 1191. Vergl. auch E. Prince, Inaug. Dissert., Zürich 1910.

²⁾ Inaug. Dissert. Zürich 1910.

³⁾ Diehl, Dingl. polyt. Journ. 242, S. 196, und Topf, Zeitschr. f. analyt. Ch. XXVI (1887), S. 296.

Bemerkung: Feuchtes Bleiperoxyd wird bei der obigen Behandlung fast momentan zersetzt, scharf getrocknetes Material dagegen erfordert mehrere Minuten, bis zur Lösung, sofern es äußerst fein pulverisiert und gebeutelt ist. Ist es aber grob pulverisiert, so kann es unter Umständen mehrere Stunden dauern, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, oder das Bleiperoxyd wird überhaupt nicht vollständig zersetzt.¹⁾

Ferner darf man nicht zu viel Jodkalium anwenden, weil sich sonst Bleijodid ausscheidet. Geschieht dies, so fehlt es an Natriumacetat. Man fügt in diesem Falle noch 3—5 g, eventuell noch mehr Natriumacetat, sowie einige Kubikzentimeter Wasser hinzu, schüttelt, bis sich das Bleijodid vollständig gelöst hat und verdünnt erst dann mit Wasser auf 25 ccm. Dabei muß eine vollständig klare Lösung resultieren; es darf keine Spur von Bleijodid ungelöst bleiben.

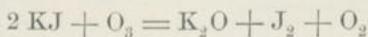
Nach dieser Methode läßt sich auch Mennige analysieren.

16. Bestimmung des Ozongehaltes von ozonisiertem Sauerstoff.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{O}_3}{20} = \frac{48}{20} = 2.4 \text{ g O}_3.$$

a) Nach Schönbein.

Die genaueste Methode zur Bestimmung des Ozons besteht darin, daß man den ozonisierten Sauerstoff auf Jodkaliumlösung einwirken läßt, wobei sich Jod ausscheidet.



das nach dem Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfat titriert wird.

Hiebei ist es nicht einerlei, ob man das Ozon auf neutrale oder saure Kaliumjodidlösung einwirken läßt. In letzterem Falle wird viel zu viel Jod ausgeschieden, im ersteren dagegen genau die richtige Jodmenge gefunden, worauf schon 1872 Sir B. C. Brodie in einer geradezu klassischen Arbeit²⁾ aufmerksam machte. Brodie kontrollierte seine volumetrischen Bestimmungen durch Wägung des verwendeten Ozons. Diese Arbeit Brodies scheint übersehen worden zu sein,³⁾ denn viele Chemiker beschäftigen sich seither mit der Bestimmung des Ozons auf jodometrischem Wege, wobei die einen das Gas auf saure, die anderen auf neutrale Kaliumjodidlösung einwirken lassen, keiner aber dachte daran, die erhaltenen Resultate durch Wägung des verwendeten Ozons zu kontrollieren. Erst 1901

¹⁾ W. P. Joshna, Inaug. Dissert. Zürich 1906.

²⁾ Phil. Trans. 162 (1872), S. 435—484.

³⁾ R. Luther und J. K. H. Inglis, Zeitschr. f. physikal. Ch. 48 (1903), S. 203.

ist dies von R. Ladenburg und R. Quasig¹⁾ ohne Kenntnis der Brodieschen Arbeit in einfachster Weise geschehen. Ihre Methode besteht darin, daß man kleine ca. 300—400 ccm fassende Kugeln, die mit Glashähnen abgeschlossen werden können, zuerst mit trockenem Sauerstoffe füllt und wägt, dann bei derselben Temperatur und demselben Druck den Sauerstoff durch ozonisierten Sauerstoff verdrängt und wieder wägt. Die Gewichtszunahme mit 3 multipliziert gibt die Menge Ozon an.

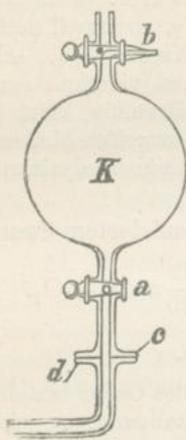


Fig. 94.



Fig. 95.

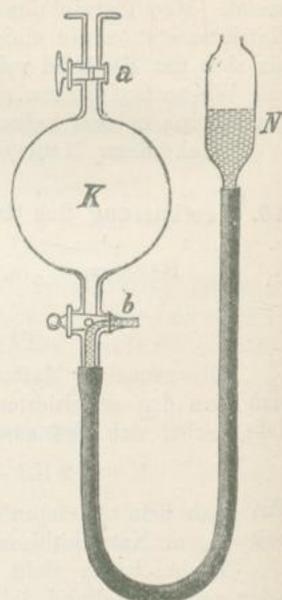


Fig. 96.

Um nun das Ozon zu titrieren, verdrängen Ladenburg und Quasig das Gas aus der Kugel durch destilliertes Wasser und leiten es in langsamem Tempo durch eine neutrale Jodkaliumlösung, welche nachher mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfat titriert wird.

Ich habe die Versuche Ladenburgs und Quasigs mit E. Anneler²⁾ auf das sorgfältigste nachgeprüft und kann die Angaben vollauf bestätigen. Wir haben aber meines Erachtens die Methode dadurch etwas verbessert, daß wir das ozonisierte Gas nicht durch

¹⁾ B. B. 34 (1901), S. 1184.

²⁾ F. P. Treadwell und E. Anneler, Zeitschr. f. anorg. Ch. 48 (1905), S. 86.

die Jodkaliumlösung leiten, sondern die Absorption in der zur Aufnahme des ozonisierten Sauerstoffes bestimmten Kugel selbst ausführen.¹⁾

Ausführung:

Man läßt sich vom Glasbläser zwei Kugeln von möglichst gleichem (ca. 300–400 ccm) Inhalt herstellen und bestimmt durch Auswägen mit Wasser den genauen Inhalt zwischen den beiden Hähnen *a* und *b* (Fig. 94) unter Anbringung der auf Seite 428 ff. angegebenen Korrekturen. Die eine Kugel habe das Volum V_1 ccm, die zweite V_2 ccm und letztere sei etwas größer als die erstere.

Man macht nun das Volum beider Kugeln, nach Bunsens Verfahren, exakt gleich, indem man in die größere Kugel die nötige Menge fein ausgezogene Glasstäbe gibt.

Das spezifische Gewicht des Glases sei 2·5. Da die zweite Kugel größer ist als die erste um $V_2 - V_1$ ccm, so muß man der zweiten Kugel $(V_2 - V_1) \cdot 2\cdot5$ g des Glases zusetzen. Man schiebt also diese Menge Glas, das in feine Stäbe ausgezogen ist, in die Kugel *K* hinein. Nun macht man die Kugeln gleich schwer. Man hängt die eine links, die andere rechts an die Wage und bringt sie durch Auflegen von Glas ins Gleichgewicht.

Nun leitet man reinen trockenen Sauerstoff²⁾ von unten nach oben durch beide Kugeln,³⁾ schließt zuerst den unteren, dann den oberen Hahn und überzeugt sich, durch Aufhängen an der Wage, von deren Gleichgewicht. Sollte dies nicht zutreffen, so leitet man wieder kurze Zeit Sauerstoff durch etc., bis das Gleichgewicht erreicht ist.⁴⁾

Hierauf verdrängt man aus der ersten Kugel den Sauerstoff durch ozonisierten Sauerstoff,⁵⁾ hängt beide Kugeln in die Wage und stellt durch Auflegen von Gewichten Gleichgewicht her. Die Gewichtszunahme mit 3 multipliziert, gibt die Menge des Ozons an.

Zur titrimetrischen Bestimmung der abgewogenen Menge Ozon verfährt man nun wie folgt. Man verbindet die Kugel, wie in Fig. 96, mittels eines Schlauches mit dem Glasreservoir *N*, füllt dieses mit doppelt normaler Kaliumjodidlösung, läßt die eingesackte Luft durch den Dreiweghahn *b* entweichen, preßt durch Hochheben von *N* und passende Drehung von *b* etwa 20–30 ccm der Lösung in die Kugel *K*, schließt sofort den Hahn *b* und entfernt das Rohr *N*

¹⁾ Ähnlich verfahren Nic. Teclu (Zeitschr. f. analyt. Ch. 39 [1900], S. 103) und O. Brunck (Zeitschr. f. angew. Ch. 16 [1903], S. 894).

²⁾ Man führt diese Operation in einem Zimmer von konstanter Temperatur aus.

³⁾ Um die Kugeln gasdicht mit der Einleitungsöhre zu verbinden, versieht man beide mit Baboschen Tellerschleifen (Fig. 94 *d* und *e*), die man mittels mit Korkstücken versehenem Stahlbügel (Fig. 95) gegeneinander drückt.

⁴⁾ Dies kann bis auf 0·0001–0·0002 g genau leicht geschehen.

⁵⁾ Als Ozonisorator benützt man vorteilhaft den von Berthelot unter Anwendung eines Wehneltischen Stromunterbrechers.

samt Schlauch. Beim Eindringen der Lösung bräunt sie sich sofort und der Raum oberhalb der Flüssigkeit füllt sich mit weißem Nebel, bestehend aus J_2O_5 ? an. Man schüttelt kräftig und läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, nach welcher Zeit die Nebel verschwunden sind und die Absorption des Ozons fertig ist.

Es folgt nun die Titration des ausgeschiedenen Jods. Zu diesem Zwecke stellt man einen Erlenmeyerkolben unter das Ausflußrohr des Hahnes *b*, öffnet diesen und hierauf den oberen Hahn *a*. Ist die Flüssigkeit abgeflossen, so spült man die Kugel zuerst durch Eingießen von Jodkaliumlösung bei *a*,¹⁾ dann mit Wasser. Den Inhalt des Erlenmeyerkolbens säuert man hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an²⁾ und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

Beispiel: Der Inhalt beider Kugeln war 385.3 *ccm* und die Gewichtszunahme der einen Kugel nach Füllung mit ozonisiertem Sauerstoff betrug 0.0040 *g* (bei 19.9° C und 726.0 *mm* Druck), folglich befanden sich in dieser Kugel $3 \cdot 0.0040 = 0.0120$ *g* Ozon. Diese Ozonmenge setzte aus Jodkalium eine Menge Jod frei, entsprechend 4.87 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

Da nun 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung 0.0024 *g* Ozon entspricht, so entsprechen die verbrauchten 4.87 *ccm* Thiosulfatlösung: $4.87 \cdot 0.0024$ *g* = 0.0117 *g* Ozon, statt 0.0120 *g* durch Wägung gefundenen. Wieviel Prozent des vorhandenen Sauerstoffes ist in Ozon verwandelt worden?

Die Kugel faßte bei 0° und 760 *mm* Druck V_0 *ccm* Sauerstoff:

$$V_0 = \frac{385.3 \cdot 726 \cdot 273}{760 \cdot 292.9} = 343.1 \text{ ccm}$$

und diese wiegen: $22391 : 32 = 343.1 : x$

$$x = \frac{32 \cdot 343.1}{22391} = 0.4903 \text{ g.}$$

Die Gewichtszunahme der Kugel betrug nach dem Ozonisieren 0.0040 *g*, folglich wog der Sauerstoff + Ozon $0.4903 + 0.0040 = 0.4943$ *g* und es verhält sich:

$$0.4943 : 0.0120 = 100 : x$$

$$x = \frac{1.2}{0.4943} = 2.42\% \text{ Ozon.}$$

Durch Titration wurde 0.0117 *g* Ozon gefunden, entsprechend 2.37% Ozon, also fast dieselbe Zahl.

¹⁾ Zum Eingießen der KJ-Lösung setzt man auf das obere Ende der Kugel ein kurzes Rohr mit Tellerschiff und verbindet dieses mittels eines Gummischlauches mit einem kleinen Trichter.

²⁾ Ladenburg und Quasig empfehlen eine genau dem vorhandenen Jodkalium äquivalente Schwefelsäuremenge zuzusetzen, keinen Überschuß an Säure. Wir erhielten stets dieselben Resultate, einerlei, ob wir genau die berechnete Menge der Schwefelsäure oder einen großen Überschuß derselben zusetzten.

In einem ozonreicheren Gase wurde durch Wägung 8·92% und durch Titration 8·96% Ozon gefunden.

Die Methode läßt, wie Ladenburg und Quasig dargetan haben, nichts zu wünschen übrig.

Die Bestimmung des Ozons durch Wägung ist für die Praxis viel zu umständlich, besonders deshalb, weil die Abmessung und Wägung des Gases in einem Raume von konstanter Temperatur stattfinden muß, eine Bedingung, die in Fabriken kaum zu erfüllen ist. Da aber die Titration ebenso vorzügliche Resultate liefert, so ergibt sich die folgende

Praktische Methode zur Bestimmung des Ozons:

Man füllt eine der oben beschriebenen Kugeln von bekanntem Inhalt mit destilliertem Wasser, verbindet sie mittels des Tellerschiffes mit der Gasentbindungsröhre des Ozonisators, verdrängt das Wasser, das übrigens fast gar kein Ozon absorbiert,¹⁾ durch den ozonisierten Sauerstoff und schließt zuerst den unteren Hahn und einige Sekunden später den oberen. Hierauf entfernt man die Kugel von der Gasentbindungsröhre, öffnet rasch den oberen Hahn, um atmosphärischen Druck herzustellen, führt die Absorption des Ozons mittels neutraler Jodkaliumlösung aus und titriert wie oben angegeben.

Die Berechnung gestaltet sich wie folgt:

Inhalt der Kugel = V *ccm.*

Gefunden Ozon durch Titration p *g.*

Temperatur = t° C, Barometerstand = B und Wassertension = w

Sauerstoff ist vorhanden: $V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 237}{760 \cdot (273 + t)}$

und wiegt: $\frac{32 \cdot V_0}{32391}$ *g*

Sauerstoff + Ozon ist vorhanden: $\frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3}$

und der Prozentgehalt des Gemisches an Ozon ist:

$$\left[\frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3} \right] : p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot p}{\frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3}} = \frac{6717300 \cdot p}{96 V_0 + 22391 p}, \text{ oder, da } p =$$

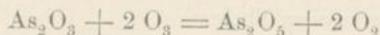
= 0·0024 · n , so ist:

$$x = \frac{168 \cdot n}{V_0 + 0\cdot56 n} \text{ Gewichtsprozent Ozon, oder } \frac{112 \cdot n}{V_0} \text{ Volumprozent Ozon.}$$

¹⁾ Nach R. Luther und J. K. H. Inglis (loc. cit.) wird Ozon erheblich, aber sehr langsam durch Wasser absorbiert.

b) Nach Soret-Thénard.¹⁾

Durch Arsenigesäurelösung wird Ozon quantitativ absorbiert nach der Gleichung:



nur findet nach A. Ladenburg²⁾ die Absorption viel langsamer statt als durch Jodkaliumlösung, so daß man, beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoff durch eine solche Lösung, meistens zu niedrige Resultate bekommt. Führt man dagegen die Absorption in Kugeln aus, so sind die Resultate sehr gute. So fand E. Anneler nach einstündiger Einwirkung eines 7·98⁰/₀ Ozon haltenden ozonierten Sauerstoffes auf ¹/₁₀ n. Arsenigesäurelösung und Zurücktitrieren mit ¹/₁₀ n. Jodlösung 7·94⁰/₀ Ozon und in einem ozonärmeren Gasgemische 2·83⁰/₀ Ozon, statt des durch Wägung ermittelten richtigen Wertes von 2·61⁰/₀ Ozon.

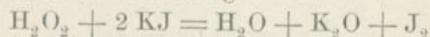
Ozon wird auch durch Alkalibisulfit³⁾ absorbiert und läßt sich auch auf diese Weise bestimmen, indem man es mittels einer titrierten Lösung dieses Salzes absorbiert und den Überschuß an Bisulfit mit Jod zurücktitriert. Die Methode ist jedoch nach A. Ladenburg⁴⁾ nicht so genau wie die Jodkaliummethode, weshalb ich die genaue Schilderung derselben hier unterlasse und mich mit der Erwähnung begnügen will.

17. Bestimmung des Wasserstoffperoxyds nach Kingzett.⁵⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{20} = \frac{34 \cdot 016}{20} = 1 \cdot 7008 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

Man verdünnt das Wasserstoffperoxyd, so daß es ca. 0·6 Gewichtsprozent wird und verwendet 10 ccm dieser Lösung zur Bestimmung.

Ausführung: Man löst 1—2 g Jodkalium in 200 ccm Wasser in einem Erlenmeyerkolben, fügt 30 ccm Schwefelsäure (1 Vol. konz. H₂SO₄ + 2 Vol. Wasser) hinzu und läßt dann unter beständigem Umrühren 10 ccm Wasserstoffperoxyd zufließen, läßt 5 Minuten stehen und titriert das nach der Gleichung:



ausgeschiedene Jod mittels ¹/₁₀ n. Natriumthiosulfatlösung.

Bemerkung: Diese Methode ist der auf Seite 517 angegebenen Permanganatmethode vorzuziehen, denn sie liefert auch bei Gegenwart von Glycerin, Salicylsäure etc., die häufig als Konservierungsmittel (namentlich in England) verwendet werden, richtige Resultate, wäh-

¹⁾ Compt. rend. 38 (1854), S. 445 und ebenda, 75 (1872), S. 174.

²⁾ B. B. 36 (1903), S. 115.

³⁾ Neutrales Alkalisulfit eignet sich hiezu nicht, weil es durch reinen Sauerstoff allein rasch oxydiert wird.

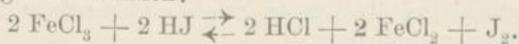
⁴⁾ Loc. cit.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 1880, S. 792.

rend die Permanganatmethode unter diesen Verhältnissen zu hohe Werte liefert.

18. Bestimmung des Eisens.

Diese zuerst von Karl Mohr¹⁾ empfohlene Methode gründet sich auf folgende Reaktion:



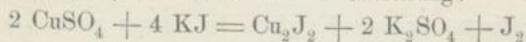
Da diese Reaktion umkehrbar ist, muß, damit sie im Sinne von links nach rechts quantitativ verläuft, stets ein großer Überschuß an Jodwasserstoff vorhanden sein.

Ausführung: Man bringt die salzsaure Lösung des abgewogenen Ferrisalzes in eine ca. 300 *ccm* fassende Flasche mit eingeschlifftem Stöpsel, neutralisiert den größten Teil der Säure durch Natronlauge und verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd. Nun setzt man ca. 5 *g* Jodkalium zu, verschließt die Flasche, schüttelt und läßt dann 20 Minuten in der Kälte stehen. Hierauf titriert man das abgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung. Sobald die Blaufärbung²⁾ verschwunden ist, leitet man noch CO_2 ein, verschließt und beobachtet, ob nach einigen Minuten eine Nachbläuung stattfindet. Zeigt sich eine solche, so entfärbt man durch weiteren Zusatz von Thiosulfatlösung, verschließt die Flasche und beobachtet von neuem, ob die Blaufärbung zurückkehrt. Wenn dies der Fall ist, so enthält die Lösung zu wenig Jodkalium. Man wiederholt den Versuch unter Anwendung von 1–2 *g* mehr von diesem Salze. Bei genügend Jodkalium und nur wenig freier Salzsäure ist die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur nach 20 Minuten sicher fertig. Resultate sehr gut.

19. Bestimmung des Kupfers nach de Haën³⁾-Low.⁴⁾

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 1 Cu = 6.357 *g* Kupfer.

Prinzip: Versetzt man eine Cuprisalzlösung mit einem Überschuß von Jodkalium, so wird nach der Gleichung:



das Kupfer als unlösliches Cuprojodid gefällt,⁵⁾ während je 1 Atom Kupfer 1 Atom Jod in Freiheit setzt, das mittels Natriumthiosulfatlösung gemessen wird.

Diese Methode, welche man in Amerika in allen Kupferhüttenwerken verwendet, liefert bei Einhaltung gewisser Bedingungen

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 105, S. 53.

²⁾ Man setzt immer Stärke hinzu.

³⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. 91 (1854), S. 237.

⁴⁾ A. H. Low, Technical Methods of ore analysis, 1905, S. 77.

⁵⁾ Bei Gegenwart von viel Kupfer scheidet sich Cu_2J_2 zum Teil aus. Ist nur wenig Kupfer vorhanden, so kann es vorkommen, daß die Lösung ganz klar bleibt, weil das Cu_2J_2 in Jodkalium beträchtlich löslich ist.

ebenso genaue Resultate wie die elektrolytische Methode. Nach den Untersuchungen von F. A. Groch und F. H. Heath¹⁾ verläuft die obige Reaktion ganz glatt, wenn die zu titrierende Lösung (100 *ccm*) nicht mehr als 3 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure, Salzsäure, stickoxydfreie Salpetersäure oder 25 *ccm* 50%iger Essigsäure enthält. Selbstverständlich darf die Lösung kein Ferrieisen oder andere oxydierende Substanzen enthalten.

Titerstellung der Thiosulfatlösung.

In den Kupferwerken pflegt man die Thiosulfatlösung gegen reines Kupfer einzustellen, wobei man von dem Atomgewicht des Jods und Kupfers völlig unabhängig ist. Man verfährt nach Low wie folgt: 0.2 *g* reines Kupferblech²⁾ löst man in einem 200 *ccm* fassenden Erlenmeyer in 5 *ccm* einer Mischung von gleichen Teilen konz. Salpetersäure ($d = 1.42$) und Wasser, fügt dann 25 *ccm* Wasser hinzu und kocht einige Minuten, um den größten Teil der Stickoxyde zu vertreiben. Um nun die letzten Anteile der Stickoxyde zu zerstören, fügt man 5 *ccm* starkes Bromwasser zu und kocht, bis alles überschüssige Brom vertrieben ist. Hierauf entfernt man das Glas von der Flamme und fügt starkes Ammoniak in geringem Überschuß hinzu und kocht wieder, bis der Überschuß des Ammoniaks vertrieben ist. Jetzt fügt man starke Essigsäure in geringem Überschuß hinzu, und falls sich etwas Kupferoxyd oder basisches Salz ausgeschieden hatte, erhitzt man zum Sieden, bis alles Kupfer gelöst ist. Nach dem Abkühlen fügt man 3 *g* Kaliumjodid hinzu und titriert die braun gefärbte Lösung sofort mit der Thiosulfatlösung. Sobald die Lösung fast entfärbt ist, fügt man Stärke hinzu und läßt die Thiosulfatlösung sehr sorgfältig unter beständigem Umrühren bis zur völligen Entfärbung der Lösung zufließen. Es seien hiezu *t ccm* der Thiosulfatlösung verbraucht worden; der Titer dieser Lösung ist daher $= \frac{0.2}{t} g. Cu.$

Bestimmung des Kupfers in Erzen nach Low.

Prinzip: Man löst das Erz in Säure, trennt das Kupfer von Eisen etc. durch Fällen mit metallischem Aluminium, löst hierauf das ausgeschiedene Kupfer in Salpetersäure und verfährt wie bei der Titerstellung.

Ausführung: Man löst 0.5 *g* Erz in einem 200 *ccm* fassenden Erlenmeyer in 6—10 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure und kocht, bis die roten Dämpfe fast ganz vertrieben sind.³⁾

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Ch. 55 (1907), S. 129.

²⁾ Man prüft das Kupferblech nach Seite 155 elektrolytisch auf Reinheit. Statt des Kupferblechs, kann man aus reinem Kupfersulfat elektrolytisch ausgeschiedenes Kupfer verwenden.

³⁾ Sollte das Erz nicht ganz zersetzt sein, so fügt man noch 5 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu und setzt das Kochen noch kurze Zeit fort.

Nun läßt man erkalten, fügt 7 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und kocht die Flüssigkeit ein, bis reichlich Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten fügt man 25 *ccm* kaltes Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden, bis das wasserfreie Ferrisulfat sich vollständig löst, filtriert etwa ausgeschiedenes Bleisulfat ab und fängt das Filtrat in einem Becherglas von 6 *cm* Durchmesser auf. Kolben und Niederschlag wäscht man mit heißem Wasser. Das Volum des Filtrats + Washwasser soll ca. 75 *ccm* betragen.

Zur Fällung des Kupfers legt man in das Glas einen zu einem Dreieck gebogenen Streifen von starkem Aluminiumblech, ¹⁾ bedeckt das Glas und erhitzt 7—10 Minuten zum Sieden. Nach dieser Zeit ist alles Kupfer gefällt, wenn das Volum der Flüssigkeit 75 *ccm* nicht bedeutend übersteigt. Man dampfe die Flüssigkeit nicht zu weit ein, da sonst wieder etwas Kupfer in Lösung gehen kann. Nun entfernt man die Flamme und spült die Gefäßwandung mit etwas kaltem Wasser ab. Da aber das fein verteilte Kupfer sich sehr leicht oxydiert und in Lösung geht, fügt man der Lösung noch 15 *ccm* H₂S-Wasser hinzu, dekantiert die Flüssigkeit durch ein Filter von 9 *cm* Durchmesser und wäscht mit schwachem H₂S-Wasser so rasch wie möglich aus, indem man dabei Sorge trägt, daß das Filter während dieses Prozesses stets mit der Washflüssigkeit gefüllt bleibt. Das Filtrat darf nicht braun gefärbt sein. Bei Gegenwart von Arsen und Antimon bewirkt das Washwasser im Filtrat eine Fällung dieser Elemente, was aber ohne Belang für die Kupferbestimmung ist. Jetzt wird der Erlenmeyerkolben, worin das Erz aufgeschlossen wurde, unter den Trichter gestellt, und das Aluminium, an dem noch Kupfer haftet, mit 5 *ccm* Salpetersäure (1 Vol. HNO₃ [*d* = 1.42] + 1 Vol. H₂O) übergossen. Etwa anhaftendes Kupfer löst sich auf. Man erhitzt nun kurze Zeit zum Sieden, gießt dann auf den Niederschlag im Filter sehr langsam die heiße Säure, und hierauf 5 *ccm* starkes Bromwasser. Nun wäscht man Becherglas und Filter mit heißem Wasser. Ist noch ein geringer Rückstand ungelöst auf dem Filter zurückgeblieben, so spült man ihn in den Kolben. Sollte das Filtrat nicht deutlich gelb gefärbt sein und nach Brom riechen, so fügt man noch etwas Bromwasser hinzu und kocht, bis alles überschüssige Brom vertrieben ist. Man dampfe nicht zu weit ein, weil sonst eine Zersetzung der vorhandenen Bromide stattfinden könnte. Nun entfernt man die Flamme, fügt wie oben bei der Titerstellung starkes Ammoniak in geringem Überschuß hinzu, kocht bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, säuert dann mit Essigsäure an, kocht, um etwa ausgeschiedenes

¹⁾ Man biegt einen 14 *cm* langen und 2.5 *cm* breiten Streifen zu einem Dreieck. Dasselbe Stück Aluminium kann wiederholt benützt werden, da es nur wenig angegriffen wird.

Cuprioxyd zu lösen ¹⁾ und verfährt weiter wie bei der Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung.

Bemerkung. Das soeben beschriebene Verfahren gilt für Erze, die bis zu 20% Kupfer enthalten; bei kupferreicheren Erzen bringt man das durch Aluminium ausgeschiedene Kupfer nicht auf das Filter, sondern wäscht es durch Dekantation. Zu diesem Zweck spült man es mit H₂S-Wasser in den Zersetzungskolben, gießt die Flüssigkeit durch ein 9 cm-Filter und wäscht das Kupfer durch viermalige Dekantation mit je 20 ccm schwachem H₂S-Wasser. Dann stellt man den Kolben mit dem Kupfer unter den Trichter, gießt 5 ccm Salpetersäure (1 : 1) auf das Aluminium im Becherglas, erhitzt zum Sieden, gießt die heiße Säure durch das Filter, ersetzt den Kolben durch das Becherglas und erhitzt die Säure im Kolben, bis alles Kupfer gelöst ist und die roten Dämpfe größtenteils vertrieben sind. Nun stellt man den Kolben unter den Trichter, übergießt diesen mit Bromwasser und verfährt weiter wie oben angegeben.

20. Bestimmung der arsenigen Säure.

Die Titration geschieht, wie bei der Titerstellung der $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung angegeben (vgl. Seite 535), also in alkalischer Lösung. ²⁾

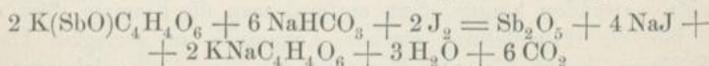
21. Bestimmung von Antimontrioxydverbindungen.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{40} = 7.30 \text{ g Sb}_2\text{O}_3^3) = \\ = \frac{\text{Sb}}{20} = 6.10 \text{ g. Sb.}$$

Die Titration wird genau wie bei der arsenigen Säure ausgeführt (vgl. S. 535), nur muß man der Lösung Seignettesalz zusetzen, damit keine Fällung von antimoniger Säure entsteht.

Beispiel: Bestimmung des Antimons im Brechweinstein (K(SbO)C₄H₄O₆ + $\frac{1}{2}$ H₂O).

Versetzt man eine wässrige Lösung von Brechweinstein mit Stärkelösung und läßt $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung zutropfen, so bewirkt der erste Tropfen eine bleibende Blaufärbung. Fügt man aber der Lösung Natriumbikarbonat zu, so wird das Sb₂O₃ glatt zu Sb₂O₅ oxydiert:



¹⁾ Meistens werden 3—4 ccm 80%ige Essigsäure genügen, um ausgeschiedenes Kupfersalz zu lösen. Nur bei Gegenwart von Cupriarseniat muß man bis zu 10 ccm Essigsäure verwenden.

²⁾ Für die Titration der arsenigen Säure in saurer Lösung vgl. Györy, Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1893), S. 415.

³⁾ Das Atomgewicht des Antimons = 122.0. Vgl. Seite 563.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}}{20} =$$

$$= \frac{334 \cdot 140}{20} = 16 \cdot 7070 \text{ g.}$$

Man löst 8.3535 g Brechweinstein zu 500 ccm, pipettiert 20 ccm in ein Becherglas, verdünnt auf 100 ccm mit Wasser, fügt 20 ccm Natriumbikarbonatlösung (20 g zu 1 l gelöst) hinzu, dann etwas Stärkelösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung auf Blau; es seien hiezu t ccm verbraucht worden. Der Prozentgehalt des Salzes an reinem Brechweinstein berechnet sich zu:

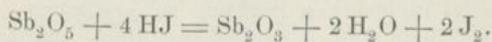
$$x = \frac{1 \cdot 707 \cdot 25 \cdot t}{8 \cdot 3535} = 5 \cdot t = \text{‰ Brechweinstein, und}$$

der Prozentgehalt des Salzes an Antimon ist $= 1 \cdot 826 \cdot t = \text{‰ Antimon.}$

Liegt eine saure Lösung von Antimontrichlorid vor, so versetzt man sie mit Weinsäure, setzt hierauf einen Tropfen Phenolphthaleïn und hierauf Natronlauge bis zur Rotfärbung hinzu, entfärbt dann durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure, fügt für je 100 ccm 20 ccm Natriumbikarbonatlösung zu und titriert wie oben angegeben.

22. Bestimmungen von Antimonpentoxydverbindungen nach A. Weller.¹⁾

Erhitzt man eine fünfwertige Antimonverbindung in Bunsens Apparat (Fig. 93, S. 544) mit Jodkalium und konzentrierter Salzsäure, so wird die Antimonsäure unter Abscheidung von Jod zu antimoniger Säure reduziert.



Das Jod destilliert über, wird in Jodkalium aufgefangen und mit $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert. Methode gut.

Bemerkung: Obwohl man nach beiden jodometrischen Methoden Resultate erhält, die unter sich sehr genau übereinstimmen, so fallen sie um ca. 1‰ niedriger aus, als nach der gravimetrischen Trisulfidmethode.²⁾ Legt man aber bei der Berechnung das alte Atomgewicht des Antimons = 122.0 zu Grunde, so stimmen die Resultate genau überein, weshalb ich geneigt bin zu glauben, daß das alte Atomgewicht des Antimons eher der Wahrheit entspricht als das neue.

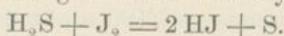
¹⁾ Ann. d. Chm. u. Pharm. 231, S. 264.

²⁾ Vgl. A. Weller, loc. cit. Vgl. Youtz, Zeitschr. f. anorgan. Ch. (1903), S. 337. Vgl. E. G. Beckett, Inaug. Dissert. Zürich 1909.

23. Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{H}_2\text{S}}{20} = \frac{34 \cdot 086}{20} = 1 \cdot 7043 \text{ g H}_2\text{S}.$$

Versetzt man Schwefelwasserstoffwasser mit Jodlösung, so wird der H_2S unter Abscheidung von Schwefel oxydiert:



Handelt es sich um die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes eines Schwefelwasserstoffwassers, so läßt man mittels einer Pipette eine gemessene Probe davon zu überschüssiger $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung fließen und titriert den Überschuß des Jods mit Thiosulfat zurück.

Ist die Menge des Schwefelwasserstoffes nicht sehr groß, so erhält man ohne weiteres richtige Resultate. Ist dagegen viel H_2S vorhanden, so hüllt der ausgeschiedene Schwefel leicht einen Teil des Jods ein, was man übrigens an der braunen Farbe des Schwefels erkennt; dieses Jod entgeht der Titrierung mittels Thiosulfat. Nach der Titrierung der Lösung mit Thiosulfat hebt man den Schwefel, der, wenn in größerer Menge vorhanden, als Haut auf der Flüssigkeit schwimmt, mit einem Glasstabe heraus, bringt ihn in einen kleinen Zylinder mit eingeriebenem Glasstöpsel, fügt 1—2 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt, wodurch das Jod mit violetter Farbe in den Schwefelkohlenstoff übergeht. Nun fügt man tropfenweise $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung hinzu und schüttelt, bis die violette Farbe verschwindet.¹⁾ Zieht man die Gesamtmenge der verbrauchten Thiosulfatlösung von der angewandten Jodlösung ab, so berechnet sich aus der Differenz die richtige Menge H_2S .²⁾

Bemerkung: Man kann diese Methode mit Vorteil benutzen, um den Schwefel in löslichen Sulfiden zu bestimmen. Die Sulfide werden, wie auf Seite 289, 3 angegeben, durch Säure zersetzt, der entwickelte H_2S in eine gemessene Probe $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung eingeleitet und wie oben das nichtverbrauchte Jod zurücktitriert.

¹⁾ Die Ausscheidung des Schwefels als zusammenhängende Haut kann man auch bei großen Mengen Schwefelwasserstoffes dadurch vermeiden, daß man die Jodlösung entsprechend mit luftfreiem Wasser verdünnt. O. Brunck (Zeitschr. f. analyt. Ch. 45 (1906), S. 541), empfiehlt daher zur Titration von Schwefelwasserstoff statt $\frac{1}{10}$ normale $\frac{1}{100}$ normale Jodlösung anzuwenden, was sicherlich zu empfehlen ist, wenn geringe Mengen von Schwefelwasserstoff bestimmt werden sollen, z. B. in Mineralwässern etc. Handelt es sich aber um die Bestimmung von größeren Mengen Schwefelwasserstoff in durch Säuren zersetzbaren Sulfiden, wobei das H_2S -Gas in die Jodlösung geleitet werden soll (vgl. Seite 289), so ist es vorteilhafter, mit der $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung zu arbeiten, weil man sonst sehr große Flüssigkeitsmengen zur Absorption des Schwefelwasserstoffes anwenden, oder aber von sehr kleinen Mengen Substanz ausgehen müßte, was nur auf Kosten der Genauigkeit der Bestimmung geschehen könnte.

²⁾ Durch direktes Titrieren von Schwefelwasserstoff mit Jod erhält man stets falsche Resultate. Vgl. O. Brunck, loc. cit.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Mineralwässern.

Man bringt in einen hohen Literzylinder eine abgemessene Menge $\frac{1}{100}$ n. Jodlösung und 2 g Jodkalium, fügt 1000 *ccm* des Wassers hinzu, schüttelt um und titriert den Überschuß des Jods mit $\frac{1}{100}$ n. Thiosulfat zurück. Den Titer der Jodlösung stellt man, indem man 10 *ccm* $\frac{1}{100}$ n. Jodlösung abmißt, mit ausgekochtem Wasser auf 1 l verdünnt, 2 g Jodkalium zusetzt und mit $\frac{1}{100}$ n. Thiosulfatlösung titriert.

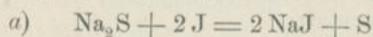
24. Bestimmung von Alkalisulfiden.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{R_2S}{20} \text{ oder } \frac{S}{20} = \frac{32 \cdot 07}{20} = 1 \cdot 6035 \text{ g S.}$$

Man läßt eine gemessene Probe der Alkalisulfidlösung unter beständigem Umrühren zu einer mit Salzsäure angesäuerten, stark mit Wasser (300—400 *ccm*) verdünnten, überschüssigen Jodlösung fließen und titriert den Überschuß des Jods mit Thiosulfatlösung zurück.

25. Bestimmung von Alkalisulfiden neben Alkalisulfhydraten.

Versetzt man eine Lösung von Alkalisulfid und Alkalisulfhydrat mit Jodlösung, so spielen sich folgende Reaktionen ab:



Im ersten Falle reagiert die Lösung nach der Titration mit Jod neutral, im zweiten Falle sauer. Die Säuremenge ist ein Maß für den Sulfhydratschwefel; sie ist halb so groß als die verbrauchte Jodmenge. Zieht man also von der zur Titration der Summe des Sulfid- und Sulfhydratschwefels verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung (T) die doppelte Menge der zur Neutralisation der Jodwasserstoffsäure verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n. Lauge (t) ab, so entspricht (T—2t) *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung dem Sulfidschwefel.

Ausführung: In ein Becherglas bringt man eine gemessene Menge $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung, versetzt diese mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure,¹⁾ verdünnt mit Wasser auf ca. 800—400 *ccm* und läßt zu dieser Lösung aus einer Bürette die Lösung des Sulfidgemisches (z. B. $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaSH}$) unter beständigem Umrühren fließen, bis die Lösung nur noch gelb erscheint. Hierauf setzt man Stärke

¹⁾ Die zugesetzte Salzsäuremenge muß in genügender Menge, um die Sulfide zu zersetzen, vorhanden sein; ein Überschuß schadet nicht.

zu und titriert den Überschuß des Jods mit $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurück. Nun titriert man die zugesetzte Salzsäure + der freigewordenen Jodwasserstoffsäure, unter Anwendung von Lackmoïd ¹⁾ als Indikator, mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge.

Es sei die verwendete Jodlösung = T *ccm*, die Thiosulfatlösung = t *ccm*, die zugesetzte Salzsäure = t_1 *ccm*, die verbrauchte Natronlauge = t_{11} *ccm* und das Volum des Sulfidgemisches = V *ccm*.

Dann ist: $(T-t)$ *ccm* = der verbrauchten Jodmenge und $(t_{11}-t_1)$ *ccm* = der zur Neutralisation des gebildeten Jodwasserstoffs verbrauchte Menge Natronlauge, woraus folgt:

$$(t_{11}-t) \frac{\text{NaSH}}{10000} = (t_{11}-t) \frac{56\cdot078}{10000} = (t_{11}-t) \cdot 0\cdot00561 \text{ g NaSH und}$$

$$[(T-t) - 2(t_{11}-t_1)] \frac{\text{Na}_2\text{S}}{20000} = [(T-t) - 2(t_{11}-t_1)] \cdot \frac{78\cdot07}{20000} =$$

$$= [(T-t) - 2(t_{11}-t_1)] \cdot 0\cdot0039 \text{ g Na}_2\text{S in } V \text{ ccm der angewandten Lösung.}$$

26. Bestimmung von freiem Schwefelwasserstoff neben Alkalisulfhydrat.

Man verfährt genau wie sub 25.

Es sei die verwendete Jodmenge = T *ccm*, die Thiosulfatlösung = t *ccm*, die zugesetzte Salzsäure = t_1 *ccm*, die verbrauchte Natronlauge = t_{11} *ccm*. Dann ist:

$$[(T-t) - (t_{11}-t_1)] \cdot 0\cdot00561 \text{ g NaSH}$$

$$\text{und } [t + 2t_{11} - (T + 2t_1)] \cdot 0\cdot00170 \text{ g H}_2\text{S.}$$

Bemerkung. Methode 25 und 26 sind nur dann anwendbar, wenn die Lösung außer Sulfid, Sulfhydrat und Schwefelwasserstoff, keine durch Salzsäure zersetzbaren Verbindungen enthält. Ferner will ich bemerken, daß die Titration mit Jod ohne Anwendung von Salzsäure ausgeführt werden kann. In diesem Falle verdünnt man die Sulfidlösung auf ca. 300—400 *ccm* mit Wasser, setzt Stärke zu und titriert mit Jod bis zur bleibenden Blaufärbung, die mittels eines Tropfens Natriumthiosulfat entfernt wird. Nun titriert man die entstandene Jodwasserstoffsäure unter Anwendung von Lackmoïd direkt mit Natronlauge.

Herr Dr. C. Mayr erhielt nach dieser Methode recht befriedigende Resultate.

¹⁾ Methylorange kann man auch anwenden, allein der Umschlag ist schwer zu erkennen. Phenolphthalein leistet auch gute Dienste, ist aber nicht besser als Lackmoïd. Zu erwähnen ist, daß die Salzsäure gegen die Natronlauge in der gleichen Verdünnung wie beim eigentlichen Versuch eingestellt werden muß, und daß Karbonate nicht in meßbarer Menge zugegen sein dürfen.

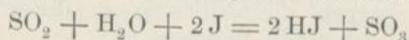
27. Bestimmung von Thiosulfaten neben Sulfiden und Sulfhydraten.

Man versetzt eine abgemessene Probe der Lösung in einem 200 *ccm* fassenden Kolben mit einem Überschuß an frischgefälltem Cadmiumkarbonat, schüttelt kräftig, füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert 100 *ccm* des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung. Durch das Schütteln mit Cadmiumkarbonat wird der Sulfid- und Sulfhydratschwefel entfernt, während das Thiosulfat in Lösung bleibt.

28. Bestimmung der schwefligen Säure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{SO}_2}{20} = \frac{64 \cdot 07}{20} = 3 \cdot 2035 \text{ g SO}_2.$$

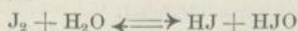
Die Bestimmung beruht auf folgender Reaktion:



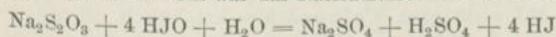
also auf der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure durch Jod. Versetzt man eine Lösung von schwefliger Säure mit Stärke und läßt eine titrierte Jodlösung zufließen, so tritt erst nach der vollständigen Umwandlung des SO_2 in SO_3 Blaufärbung auf. Diese zuerst von Dupasquier zur Bestimmung des Jods verwendete Reaktion verläuft aber, wie Bunsen (1854) zeigte, nur dann quantitativ nach obiger Gleichung, wenn die Lösung der schwefligen Säure höchstens 0·04 Gewichtsprocente SO_2 enthält. Bei größerer Konzentration der schwefligen Säure erhält man ganz schwankende Zahlen. Die Ungleichmäßigkeit schrieb man der Umkehrbarkeit obiger Reaktion zu und suchte sie zu beseitigen, indem man die Titration in alkalischer¹⁾ Lösung ausführte und so den gebildeten Jodwasserstoff sofort bei seiner Entstehung entfernte. Aber auch so erhält man falsche Resultate.²⁾ Finkener³⁾ gibt nun an, daß man

¹⁾ Zusatz von Magnesiumkarbonat und Natriumbikarbonat (Fordos und Gelis).

²⁾ Nach E. Rupp (B. B. 35 [1902], S. 3694) ist es doch möglich, nach der Methode von Fordos und Gelis richtige Resultate zu erhalten, wenn man die schweflige Säure bei Gegenwart von Natriumbikarbonat mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde auf überschüssige Jodlösung einwirken läßt und dann den Überschuß des Jods mit Natriumthiosulfat zurückmißt. Dies ist aber nach Erich Müller und O. Dieffenthaler (Zeitschr. f. anorgan. Ch. 1910, S. 418) prinzipiell falsch, denn das Jod wirkt auf die Bikarbonatlösung in geringer Menge hypojoditbildend ein:



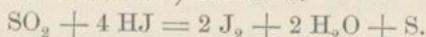
und die unterjodige Säure wirkt auf das Natriumthiosulfat nach der Gleichung:



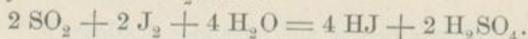
³⁾ Finkener-Rose: Quantitative Analyse, VI. Aufl., S. 937 (1871).

richtige Resultate erhält, wenn man die schweflige Säure zu der Jodlösung fließen läßt.

J. Volhard¹⁾ bestätigte die Angabe Finkeners und wies nach, daß die Anomalien bei der Titration der schwefligen Säure mit Jodlösung nicht auf einer Umkehrbarkeit der Reaktion beruhen können, da ein direkter Zusatz von 20% Schwefelsäure ohne Einfluß auf die Reaktion ist; die unvollständige Oxydation des Schwefeldioxyds rührt vielmehr daher, daß Jodwasserstoff einen Teil des Schwefeldioxyds zu Schwefel²⁾ reduziert:



Läßt man die schweflige Säure (verdünnt oder konzentriert) unter beständigem Umrühren zu der Jodlösung fließen, so findet vollständige Oxydation des SO_2 statt:



Läßt man dagegen die Jodlösung zu der schwefligen Säure fließen, so spielen sich beide Vorgänge ab:



Aber auch diese Erklärung Volhards ist nach Raschig⁴⁾ ebensowenig stichhaltig wie die Bunsens, denn es findet bei der Einwirkung von Jod auf Schwefeldioxyd in verdünnter Lösung niemals Ausscheidung von Schwefel statt. Raschig führt vielmehr die beim Zuffließenlassen von Jodlösung zu schwefliger Säure entstehenden Unregelmäßigkeiten auf einen Verlust an SO_2 durch Verdunstung zurück.

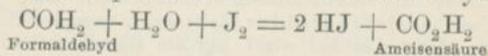
Richtige Resultate erhält man immer, wenn man die schweflige Säure, unter beständigem Umrühren, zu der Jodlösung bis zur Entfärbung fließen läßt.

Bei der Analyse von Sulfiten läßt man die Sulfitlösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung fließen.

29. Bestimmung des Formaldehyds (Formalin) nach G. Romijn.⁵⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{COH}_2}{2} = \frac{30 \cdot 016}{2} = 15 \cdot 008 \text{ g}$$

Prinzip: Formaldehyd wird durch Jod in alkalischer Lösung, nach kurzem Stehen, quantitativ zu Ameisensäure oxydiert:



¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 242, 94.

²⁾ Setzt man Jodlösung langsam zu einer nicht zu verdünnten SO_2 -Lösung, so tritt sehr bald eine deutliche Schwefelausscheidung auf.

³⁾ Der HJ wirkt nach Volhard hier katalytisch.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. (1904), S. 580.

⁵⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 36 (1897), S. 19.

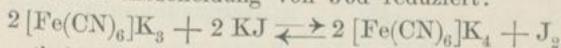
Ausführung. Die wässrige Lösung des Formaldehyds kommt im Handel als Formalin, mit einem Gehalte von ca. 40% Formaldehyd, vor. Zur Analyse verdünnt man 10 ccm des Formalins auf 400 ccm und verwendet von dieser ca. 1%igen Lösung 5 ccm (= 0.125 ccm der ursprünglichen Lösung). Man versetzt die 5 ccm der verdünnten Formalinlösung mit 40 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung und gleich darauf tropfenweise mit starker Natronlauge, bis die Farbe in Hellgelb umschlägt, und stellt 10 Minuten lang beiseite. Hierauf säuert man mit Salzsäure an und titriert das nichtverbrauchte Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung zurück.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 0.0015008 g Formaldehyd.

30. Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure nach Lensen ¹⁾
Mohr. ²⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{K_3[Fe(CN)_6]}{20} = \frac{329 \cdot 21}{20} = 16 \cdot 4605 \text{ g } K_3[Fe(CN)_6].$$

Prinzip: Versetzt man eine neutrale Lösung von Ferricyanalkalium mit Jodkalium im Überschuß, so wird das Ferricyanion zu Ferrocyanion unter Abscheidung von Jod reduziert:



Lensen titrierte das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat, allein die erhaltenen Resultate waren sehr schwankend, weil die Reaktion umkehrbar ist. Quantitativ verläuft die Reaktion, wie Mohr zuerst zeigte, wenn man das gebildete Ferrocyan aus dem System entfernt. Das erreichte Mohr, indem er der Lösung einen Überschuß von eisenfreiem Zinksulfat zusetzte, wobei unlösliches Ferrocyanzink ausfiel. Nach den Versuchen von Erich Müller und O. Diefenthäler ³⁾ muß die Titration in möglichst neutraler oder höchstens ganz schwach saurer, nicht aber in mit Natriumbikarbonat alkalisch gemachter Lösung ausgeführt werden (vgl. Seite 567).

Ausführung nach Müller und Diefenthäler: Man bringt 0.7 g des Ferricyanids in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, löst in ca. 50 ccm Wasser, fügt 3 g Jodkalium und 1.5 g eisenfreies Zinksulfat hinzu und titriert sofort nach dem Umschütteln mit $\frac{1}{20}$ n. Natriumthiosulfatlösung. Liegt eine saure Ferricyanidlösung vor, so neutralisiert man sie sorgfältig mit Natronlauge, indem man die Lauge in geringem Überschuß zusetzt und dann mittels einigen Tropfen Schwefelsäure eben sauer macht. Alkalische Lösungen müssen mit Säure neutralisiert werden.

¹⁾ Ann. d. Ch. 91, S. 240.

²⁾ Ann. d. Ch. 105, S. 60.

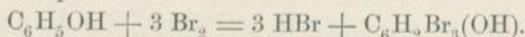
³⁾ Zeitschr. f. anorgan. Ch. 1910, S. 418.

Nach Müller und Diefenthaler liefert diese Methode sehr exakte Resultate.

31. Bestimmung des Phenols nach W. Koppeschaar.¹⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}{60} = \frac{98.048}{60} = \\ = 1.56746 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{OH.}$$

Prinzip: Versetzt man eine wässrige Phenollösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge Brom, so geht das Phenol quantitativ über in Tribromphenol:

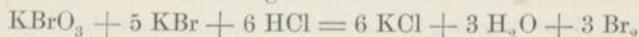


Das Tribromphenol ist eine schwach gelbliche kristallinische, in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung (43700 Teile Wasser lösen 1 Teil Tribromphenol). Versetzt man die Lösung nach der Einwirkung des Broms mit Jodkalium, titriert das ausgeschiedene Jod, das dem Überschuß des Broms entspricht, und zieht diese Menge von der ursprünglich verwendete Brommenge ab, so erhält man die zur Bildung des Tribromphenols verbrauchte Menge Brom, woraus das Phenol berechnet wird.

- Erfordernisse: 1. $\frac{1}{10}$ n. Bromlösung.
2. $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

Die $\frac{1}{10}$ n. Bromlösung.

Da eine Bromlösung wegen der Flüchtigkeit des Broms wenig haltbar ist, so empfiehlt Koppeschaar eine Kaliumbromatbromidlösung zu verwenden, die beim Ansäuern eine bekannte Brommenge abscheidet nach der Gleichung:



Um also eine $\frac{1}{10}$ n. Bromlösung zu erhalten, löst man genau 2.7837 g reines, bei 110° getrocknetes Kaliumbromat

$$\left(\frac{\text{KBrO}_3}{60} = \frac{167.02}{60} = 2.78366 \text{ g} \right) \text{ und etwa } 10 \text{ g Kaliumbromid}$$

$$\left(\frac{5 \text{ KBr}}{20} = \frac{5.119.02}{20} = 9.92 \text{ g} \right) \text{ zu 1 Liter. Das KBrO}_3 \text{ muß genau,}$$

das Kaliumbromid braucht nicht genau, muß aber mindestens 9.92 g betragen; ein Überschuß schadet nicht.

Ausführung: Man wägt ca. 5 g Phenol in einem Wägeschälchen ab, übergießt mit wenig Wasser, spült in einen Literkolben, füllt bis zur Marke auf und schüttelt gehörig. Von dieser Lösung pipettiert man 100 ccm in einen zweiten Literkolben ab, verdünnt mit Wasser bis zur Marke, mischt und bringt 100 ccm dieser Lösung

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 15 (1876), S. 233.

in eine ca. 250 *ccm* fassende Stöpselflasche, fügt 50 *ccm* der Bromatbromidlösung hinzu, schüttelt, setzt dann 5 *ccm* konzentrierte Salzsäure unter Schütteln hinzu, schüttelt und läßt 15 Minuten stehen. Hierauf setzt man 2 *g* Jodkalium zu, schüttelt und titriert nach 2 Minuten das ausgeschiedene Jod, entsprechend dem Bromüberschuß, mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator. Es seien hierzu *t ccm* verbraucht worden. Der Prozentgehalt des Phenols berechnet sich dann zu:

$$\frac{(50 - t) \cdot 0.1567}{a} = \% \text{ Phenol.}$$

Bemerkung: Vor dem Versuch versäume man nicht, durch Ausführung eines blinden Versuches sich von der Richtigkeit der Bromatbromidlösung zu überzeugen.

Diese Methode eignet sich nur zur Analyse reiner Phenolpräparate, nicht aber des Rohphenols, Creosotöls etc.¹⁾

Reduktionsanalysen.

Bestimmung von Ferrieisen nach Fresenius.²⁾

Nach den bisher beschriebenen Methoden mußte das Ferrieisen, bevor wir es bestimmen konnten, zu Ferroeisen reduziert werden. Nach der folgenden, zuerst von Penny und Wallace³⁾ angedeuteten Methode, die aber erst durch Fresenius zu einer praktisch ausführbaren gestaltet wurde, läßt sich das Eisen in der Ferriform mit großer Schärfe und Schnelligkeit bestimmen.

Man versetzt die salzsaure Ferrichloridlösung in der Hitze mit titrierter Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung. Es wird dabei das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert:



Da es aber nicht leicht ist, den Endpunkt ohne weiteres zu erkennen, weil die Reduktion der letzten Anteile des Ferrisalzes langsam verläuft, so überstürzt man meistens die Titration etwas und setzt unwillkürlich etwas zu viel Zinnchlorür hinzu. Um nun den Endpunkt ganz scharf festzustellen, titriert Fresenius den geringen Überschuß des Zinnchlorürs mit Jodlösung zurück.

Erfordernisse:

1. Eine empirische Ferrichloridlösung von bekanntem Gehalte. Sie wird dargestellt, indem man genau 10.03 *g* blank geriebenen Blumendraht in einem langhalsigen, schrägliegenden Kolben

¹⁾ J. Toth, Zeitschr. f. analyt. Ch. 25 (1886), S. 160.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1, S. 26, und Lehrbuch, VI. Aufl., Bd. II, S. 288.

³⁾ Dingl. polyt. Journ. 149, S. 440.

in Salzsäure löst, mit Kaliumchlorat oxydiert und den Chlortüberschuß durch längeres Kochen vollständig vertreibt. Das so erhaltene Ferrichlorid spült man in einen Literkolben und füllt genau bis zur Marke mit Wasser auf. 50 *ccm* dieser Lösung enthalten 0.5 *g* reines Eisen.

2. Eine Zinnchlorürlösung. Man erhitzt 25 *g* Stanniol, unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure, mit 50 *ccm* Salzsäure, vom spezifischen Gewichte 1.134, in einer mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale zwei Stunden lang im Wasserbade, fügt 150 *ccm* Salzsäure und ebensoviel Wasser hinzu, filtriert und verdünnt auf 1 *l*. Da sich die Zinnchlorürlösung an der Luft nicht hält, so bewahrt man sie in einer Flasche auf, welche einerseits, wie in Fig. 87, Seite 465 mit einer Bürette, andererseits mit einem Kippischen Kohlendioxydapparat in Verbindung steht.

3. Jodlösung. Eine ungefähr $\frac{1}{10}$ n. Lösung, die nicht genau gestellt sein muß.

Ausführung der Bestimmung:

Zunächst stellt man den Wirkungswert zwischen Zinnchlorür- und Jodlösung fest. Man mißt 2 *ccm* der Zinnchlorürlösung aus der Bürette ab, verdünnt auf ca. 60—70 *ccm*, fügt etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit der Jodlösung auf Blau.

Titerstellung der Zinnchlorürlösung: 50 *ccm* der Eisenchloridlösung (= 0.5 *g* Eisen) erhitzt man in einem 200 *ccm* fassenden Kolben zum Sieden, fügt Zinnchlorür bis zur Entfärbung der Lösung hinzu, kühlt die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser rasch ab, fügt etwas Stärke und hierauf Jodlösung bis zur Blaufärbung hinzu.

Die Eisenbestimmung:

Nun werden 50 *ccm* der salzsauren Ferrichloridlösung, von unbekanntem Eisengehalte, mit der Zinnchlorürlösung titriert.

Beispiel: Bestimmung des Eisengehaltes eines Roteisensteines. 5 *g* des feingepulverten Eisens werden geglüht, um etwa vorhandene organische Substanzen zu zerstören, dann in einem langhalsigen Kolben, unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, so lange mit konzentrierter Salzsäure gelinde gekocht, bis alles Eisenoxyd in Lösung geht und nur reinweißer Sand zurückbleibt. Hierauf werden 20 *ccm* Salzsäure zugefügt und das Kochen fortgesetzt, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft, bis alles Chlor vertrieben ist und die Dämpfe Jodkaliumstärke nicht mehr bläuen. Die so erhaltene Flüssigkeit wird genau auf 500 *ccm* verdünnt und 50 *ccm* davon zur Analyse verwendet.

Beispiel:

1. Titerstellung der Zinnchlorürlösung.

A. 2 *ccm* Zinnchlorürlösung erforderten 7.2 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung.

1. *ccm* Jodlösung = 0.278 *ccm* SnCl₂.

B. 50 *ccm* Ferrichloridlösung = 0.5 *g* Eisen
erforderten bis zur Entfärbung 30.34 *ccm* SnCl₂

und zum Zurücktitrieren 0.51 *ccm* Jodlösung =
= 0.51 · 0.28 = $\frac{0.14 \text{ ccm SnCl}_2}{30.20 \text{ ccm SnCl}_2}$

50 *ccm* Ferrichloridlös. = 0.5 *g* Eisen entspr. = $\frac{0.5}{30.20} = 0.01656 \text{ g Eisen.}$

1 *ccm* SnCl₂ = $\frac{0.5}{30.20} = 0.01656 \text{ g Eisen.}$

2. Titrierung der Erzlösung.

50 *ccm* = 0.5 *g* Erz erforderten 18.96 *ccm* SnCl₂

und zum Zurücktitrieren 0.64 *ccm* Jodlös. =
= 0.64 · 0.28 = $\frac{0.18 \text{ ccm SnCl}_2}{18.78 \text{ ccm SnCl}_2}$

0.5 *g* Erz entsprechen = $\frac{18.78 \text{ ccm SnCl}_2}{30.20} = 0.3110 \text{ g Fe}$

und enthalten demnach: 18.78 · 0.01656 = 0.3110 *g* Fe
und in Prozenten:

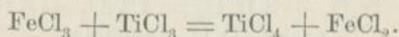
$$0.5 : 0.3110 = 100 : x$$

$$x = 62.20\% \text{ Eisen.}$$

Bestimmung des Ferrieisens nach K. Knecht und E. Hibbert¹⁾
mittels Titanochlorid.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. TiCl}_3 = \frac{\text{O}}{20} = 0.8 \text{ g Sauerstoff} = \frac{\text{Fe}}{10} = 5.585 \text{ g Fe.}$$

Prinzip: Versetzt man eine saure Ferrisalzlösung mit Titanochlorid, so erfolgt sofort in der Kälte Reduktion zu Ferrosalz:



Bereitung der Titanochloridlösung.

Man verwendet hierzu die jetzt im Handel erhältliche durch Elektrolyse des TiCl₄ gewonnene konzentrierte Lösung des Titanochlorids, die man mit dem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure versetzt und kocht²⁾ und dann mit dem zehnfachen Volum ausgekochten Wassers verdünnt.

Damit die Lösung sich nicht verändert, bewahrt man sie in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlendioxyd auf, indem man die Vorratsflasche, die einerseits mit der Bürette verbunden (Fig. 87, S. 465), andererseits statt, wie in der Figur angegeben, mit einem Natronkalkrohr *N* mit einem Kippischen Wasserstoff- oder Kohlendioxydentwickler in Verbindung steht.

Titerstellung der Titanochloridlösung.

Man mißt 50 *ccm* einer empirischen Ferrichloridlösung (vgl. S. 571 sub 1) in ein Becherglas ab und läßt die Titanochloridlösung

¹⁾ B. B. 36 (1903), S. 1551.

²⁾ Das Kochen hat den Zweck, etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff zu vertreiben.

unter beständigem Umrühren zuffießen, indem man beständig Kohlendioxyd in das Glas leitet. Nachdem die Lösung fast entfärbt ist, fügt man einen Tropfen Rhodankaliumlösung hinzu und titriert weiter bis zum Verschwinden der roten Farbe.

Zur Ausführung der Eisenbestimmung verfährt man genau so, wie bei der Titerstellung.

Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen nach der Titanmethode.

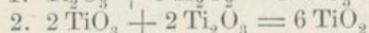
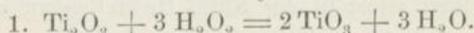
Zunächst titriert man das Ferroeisen mit Kaliumpermanganatlösung nach Zusatz von Manganosulfat (vgl. S. 506) und dann das Gesamteisen, wie oben beschrieben mit Titanchlorid.

Diese Methode läßt sich sehr rasch ausführen und liefert genaue Resultate, weshalb ich sie warm empfehlen möchte.

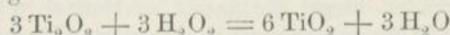
Bestimmung von Wasserstoffperoxyd.*¹⁾

Läßt man zu einer sauren Lösung von Wasserstoffperoxyd Titanochloridlösung fließen, so färbt sich die Lösung zunächst gelb, dann tief orange, und sobald die Farbe ein Maximum erreicht hat, findet auf weiteren Zusatz von Titanochlorid Ablassung und endlich vollständige Entfärbung der Lösung statt, was die beendete Reduktion anzeigt.

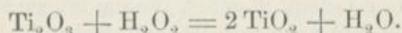
Die Reaktion verläuft in zwei Phasen; zunächst bildet sich Pertitansäure, die dann zu Titandioxyd reduziert wird:



oder zusammengefaßt:



oder



Wegen der Veränderlichkeit des Titers der Titanochloridlösung stellt man sie vor jedem Versuche wie oben angegeben auf eine Ferrichloridlösung ein und drückt den Titer in Eisen aus.

Angenommen man habe zur Reduktion von 1 *ccm* Wasserstoffperoxyd *t ccm* Titanochlorid, wovon 1 *ccm* = *a g* Eisen, verbraucht, so ist:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 &= a t : x \\ 55 \cdot 85 : 17 \cdot 008 &= a t : x \\ x &= \frac{17 \cdot 008 \cdot a t}{55 \cdot 85} \text{ g. H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

und in Prozenten:

$$30 \cdot 453 \cdot a t = \frac{0}{10} \text{ H}_2\text{O}_2.$$

¹⁾ Knecht und Hibbert, B. B. 38 (1905), S. 3324.

Will man das Resultat in Volumprozent aktiven Sauerstoffs ausdrücken (vgl. S. 517), so hat man:

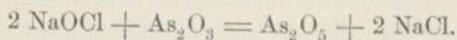
$$10022 \cdot 8 \cdot \alpha t = \text{Vol. } \% \text{ Sauerstoff.}$$

Auch läßt sich nach Knecht und Hibbert die Perschwefelsäure und Chlorsäure¹⁾ mittels Titanochlorid bestimmen. Man versetzt die Lösung des Persulfats oder des Chlorats mit einem Überschuß an Titanochlorid und titriert den Überschuß desselben unter Einleiten von Kohlendioxyd mit Ferrichloridlösung zurück.

Bestimmung der unterchlorigen Säure mittels arseniger Säure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. As}_2\text{O}_3 = 3 \cdot 546 \text{ g Chlor.}$$

Versetzt man die Lösung eines Hypochlorits mit arseniger Säure, so wird letztere zu Arsensäure oxydiert, während das Hypochlorit zu Chlorid reduziert wird:



Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß ein herausgenommener Tropfen der Lösung, auf Jodkaliumstärkepapier gebracht, keine Bläuung mehr erzeugt.

Nach dieser Methode wurden Alkalihypochlorite und Chlorkalk analysiert, und zwar sind die Resultate zuverlässiger, als bei der auf Seite 550 beschriebenen jodometrischen Methode, weil die Anwesenheit von Chloraten das Resultat in keiner Weise beeinträchtigt, was bei der jodometrischen Methode der Fall ist.

C. Fällungsanalysen.

1. Bestimmung des Silbers nach Gay Lussac.

Diese äußerst genaue Methode, welche hauptsächlich für das Probieren von Silberlegierungen eine sehr verbreitete Anwendung findet, beruht auf der Fällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung als Chlorsilber. Als Fällungsfüssigkeit wendet man eine Kochsalzlösung an.

Erfordernisse:

1. Eine empirische Normalkochsalzlösung. 1000 ccm der Lösung sollen genau 5 g Silber entsprechen und sollten daher genau eine dieser Menge äquivalente Kochsalzmenge, also 2·7132 g, gelöst enthalten. Es ist aber praktischer, wie wir weiter unten sehen werden, die Kochsalzlösung etwas schwächer herzustellen, so etwa, daß 1001 ccm 5 g Silber entsprechen. Man löst daher 2·700 g chemisch reines Kochsalz zu einem Liter in destilliertem Wasser auf.

2. Eine Zehntelkochsalzlösung. 100 ccm der obigen Lösung werden mit destilliertem Wasser auf 1 l verdünnt.

¹⁾ Knecht und Hibbert, ebenda.