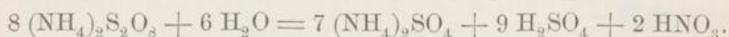


Bemerkung: Der Gehalt des Ammoniumsulfats an Perschwefelsäure läßt sich nicht nach dieser Methode bestimmen, weil sich beim Kochen der wässerigen Lösung des Salzes zwei Reaktionen abspielen. Die Hauptzersetzung verläuft ganz normal nach der Gleichung: $2 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O}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

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-

von $\frac{\text{O}}{2} = 8 \text{ g}$ Sauerstoff = 1 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: $2 \text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + \text{O}_5$ (= 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

$$\text{zu } \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158 \cdot 15}{5} = 31 \cdot 63 \text{ g.}$$

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 75 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

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

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. Was die Titerstellung der Permanganatlösung mittels Natriumoxalats betrifft, so löst man eine abgewogene Menge desselben in ca. 200 *ccm* Wasser von 70° C, fügt ca. 20 *ccm* doppelt normale Schwefelsäure 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 Langes³⁾ mit auf Soda eingestellter $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure entsprechen: 6.705 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 anzuwenden. Lunge findet hierin keinen Vorteil gegenüber der Anwendung von Soda.⁴⁾

2. Mit Oxalsäure.

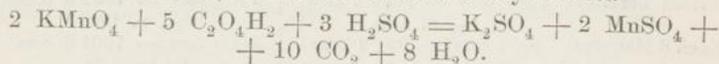
Eine wirklich reine $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure (vgl. S. 429) eignet sich ganz vortrefflich zur Titerstellung der Permanganatlösung. Man

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 hierzu einer bedeutend höheren Hitze.

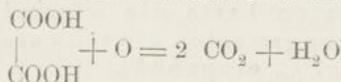
³⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 14.

⁴⁾ loc. cit.

pipettiert 25 *ccm* derselben in ein Becherglas ab, fügt 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) hinzu, verdünnt mit Wasser von 70° auf ca. 200 *ccm* 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:

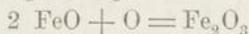


1 G.-At. Sauerstoff erforderlich ist und 1 *l* $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure $\frac{1}{20}$ G.-Mol. Oxalsäure enthält, so entsprechen 1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure $\frac{1}{20}$ G.-At. Sauerstoff = 0.8 *g* und 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure = 0.0008 *g* Sauerstoff. Hat man zur Oxydation 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 · 0.00559 = 0.13975 *g* Fe an, oder 1 *ccm* der Permanganatlösung = $\frac{0.13975}{24.3} = 0.005751$ *g* Fe.

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

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

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 Classen¹⁾ 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 vermieð, indem er das Eisen auf kleinen zylindrischen Elektroden abschied und diese dann in einer Kohlendioxydatmosphäre mit ausgekochter Schwefelsäure behandelte (vgl. S. 80). Auf diese Weise erhält man tatsächlich richtige Resultate.²⁾

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

¹⁾ Mohr-Classen, Lehrbuch d. chem. anal. Titriermethode, 7. Aufl. (1896), S. 215.

²⁾ Treadwell, Die chem. Untersuchung der Heilquellen von Passugg bei Chur, Zürich 1898 (vgl. ferner S. 81).

ist, so daß der Titer der Permanganatlösung zu niedrig gefunden wird.

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 Natriumexalat) eingestellten Permanganatlösung ermittelt hat. Nur bei Anschaffung eines neuen Vorrates an Blumendraht muß der scheinbare Eisengehalt von neuem bestimmt werden.

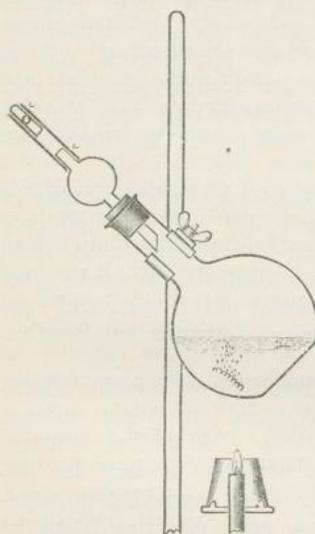


Fig. 80.

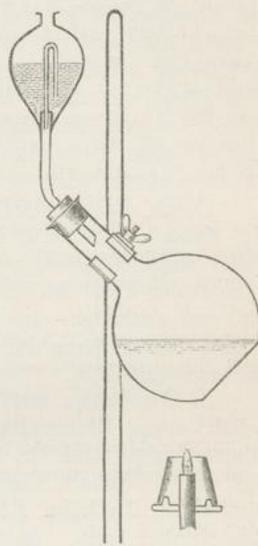


Fig. 81.

Zur Bestimmung des scheinbaren Eisengehaltes des Blumendrahtes verfährt man am einfachsten wie folgt: Man dringt den nach Seite 81 gereinigten Blumendraht in einen kleinen, höchstens 250 *ccm* fassenden Kolben Fig. 80, verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd,¹⁾ fügt 55 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (5 *ccm* konzentrierte Säure und 50 *ccm* Wasser, vorher gemischt) hinzu, setzt den Gummipfropfen mit Kugelrohr und Bunsenventil²⁾ auf, spannt in schräger Lage an einem Stativ ein, erhitzt

¹⁾ Das Kohlendioxyd läßt man zuerst durch eine Flasche mit Wasser, dann durch eine Kupfersulfatlösung streichen (vgl. S. 77, Fußnote).

²⁾ 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. 80 ist der Glasstab durch eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre mit seitlichem Loche

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. 80 abgebildeten Contat-Göckelschen Aufsatz¹⁾ 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. Schudel 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.²⁾ Durch Lösen im großen Kolben (vgl. S. 80), bei gleichzeitigem Durchleiten von CO₂, erhält man, je nach der Dauer und Geschwindigkeit, mit welcher das CO₂ durch die Flüssigkeit streicht, höhere oder niedrigere Resultate. Streicht aber das CO₂ rasch und lange genug durch die Flüssigkeit, so sind die Ergebnisse dieselben bei Wasserbad-, wie bei Siedehitze, einerlei, ob

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.

¹⁾ Ch. Ztg. 1898, S. 298, und Zeitschr. f. angew. Ch. 1899, S. 620.

²⁾ Dr. Schudl fand den scheinbaren Eisengehalt eines Blumendrahtes beim Lösen desselben in 500 *ccm* verdünnter H₂SO₄ nach Seite 75, also bei Wasserbadtemperatur, in zwei Versuchen = 100·51 und 100·53% Fe, beim Lösen im Ventilkolben = 100·14 und 100·23% Fe.

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. 267).

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 Dales¹⁾ enthält das aus Ferroammonoxalat durch Elektrolyse gewonnene Eisen durchschnittlich 0.2—0.4% Kohlenstoff; nach Skrabal²⁾ bedeutend mehr. H. Verwer und F. Groll³⁾ und H. Verwer⁴⁾ 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).⁵⁾ 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. Eisen	0.0055704	0.0007972	Oxalsäure Kahlbaum	0.005575	0.0007978
	0.0055671	0.0007960		0.005567	0.0007967
Mittel	0.0055692	0.0007970	Mittel	0.005571	0.0007973
Jod nach Volhard	0.005574	0.0007977	Natriumoxalat Sörensen	0.005569	0.0007970
	0.005578	0.0007982		0.005573	0.0007975
Mittel	0.005576	0.0007979	Mittel	0.005571	0.0007973

Angesichts einer derartigen Übereinstimmung der Resultate muß das elektrolytische Eisen einen hohen Grad von Reinheit besessen haben und doch müssen minimale Spuren von Kohlenstoff darin enthalten gewesen sein, denn beim Lösen in verdünnter Schwefel-

¹⁾ B. B. 32 (1899), S. 64.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 395.

³⁾ B. B. 32 (1899), S. 806.

⁴⁾ Chem. Ztg. 25 (1901), S. 792.

⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 516.

säure 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.

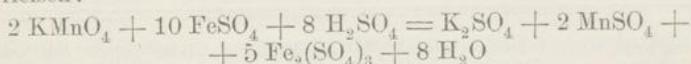
Haltbarkeit der Kaliumpermanganatlösung.

Wie auf Seite 76 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 1·7⁰/₀₀ 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* ¹/₁₀ n. KMnO₄ entsprechen: $\left\{ \begin{array}{l} 5\cdot59 \text{ g Fe} \\ 7\cdot19 \text{ g FeO} \\ 7\cdot99 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$

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



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 Kubikzentimeter der Permanganatlösung mit 0·00559, 0·00719 oder 0·00799, erhält man die Menge des vorhandenen Eisens, ausgedrückt in Metall, Ferro- oder Ferrioxyd.

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

¹⁾ Die Lösung war drei Monate alt.

²⁾ Im Juni 1899 entsprach 1 *ccm* der KMnO₄-Lösung 0·005485 g Eisen und im März 1900 0·005476 g Eisen.

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 Chlor-entwicklung. 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 Chlor-entwicklung 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 Mangansulfat) enthält, fließen, so wird wie Kessler ²⁾ (1863) und Cl. Zimmermann ³⁾ (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 Volhard ⁴⁾ gezeigt hat, MnO_2 . Dieses MnO_2 oxydiert nun das Ferroeisen zu Ferrieisen



rascher, als es die Chlorwasserstoffsäure zu oxydieren vermag.

Zimmermann ⁵⁾ 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. Manchots ⁶⁾ zur Tatsache geworden.

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

Diese Primäroxyde sind meistens nicht isolierbare, höchst unbeständige Verbindungen, die das Bestreben haben, unter Abgabe von Sauerstoff in die beständige Oxydationsstufe überzugehen. Bei

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.

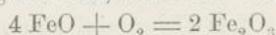
⁵⁾ loc. cit.

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

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_2 , bei Oxydation mit Permanganat, Chromsäure oder Wasserstoffperoxyd das Fe_2O_5 , während vermutlich FeO_3 durch Oxydation mit unterchloriger Säure entsteht.

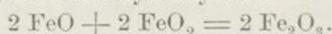
Die Oxydation des Ferrooxyds zu Ferrioxyd verläuft also nicht direkt, wie früher angenommen, nach der Gleichung:



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 :

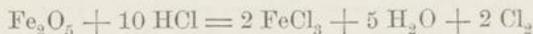


Das MnO_2 oxydiert noch vorhandenes Ferroeisen glatt zu Ferrieisen:



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:



Manchot sagt: „Die Wirkung des Manganosalzes ist nach dem Vorstehenden eine doppelte. Es reguliert einerseits die Geschwindigkeit 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 vorhandenes Eisenoxydul. Für beide Wirkungen ist wesentlich, daß Manganperoxyd mit Salzsäure nicht sehr rasch reagiert und die

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.

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 Gewichte 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 82 beschrieben.

2. Durch Schwefeldioxyd.

Man neutralisiert die Ferrisalzlösung mit Natriumkarbonat,²⁾ fügt überschüssige schweflige Säure hinzu und kocht, unter gleichzeitigem

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.

Durchleiten von Kohlendioxyd, bis der Überschuß an SO_2 vollständig vertrieben ist,¹⁾ läßt erkalten und titriert.

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 Kadmium 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 unter-

¹⁾ Es ist gewagt, sich hiebei auf den Geruchssinn 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.

schätzen 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.

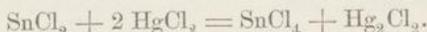
4. Durch Zinnchlorür.

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 geben, setzt man stets einen möglichst geringen Überschuß an SnCl_2 hinzu und beseitigt ihn nachher durch Zusatz von etwas Mercurichloridlösung. Es wird dabei weißes, unlösliches Merкуроchlorid 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 100 *ccm* konzentrierter Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 1 l.
- b) Salzsäure. 1 Teil konzentrierter HCl + 1 Teil Wasser.
- c) Mercurichloridlösung. Man sättigt Wasser mit dem reinsten käuflichen Salz.
- d) Mangansulfatlösung vgl. S. 473.

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 Mercurichloridlösung 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 Rosafarbe einige Sekunden bestehen bleibt.

Beispiel: Bestimmung des Eisengehaltes eines Hämatites (Fe_3O_3). Man wägt 0,25–0,3 g des feingepulverten Minerals in ein Becherglas ab, fügt 2 *ccm* der Zinnchlorürlösung a ²⁾

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

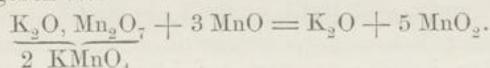
²⁾ Durch den Zusatz von Zinnchlorür wird die Lösung des Hämatites wesentlich beschleunigt.

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.

2. Bestimmung des Mangans nach Volhard.⁵⁾

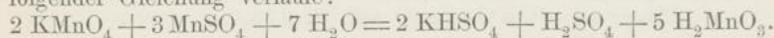
$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = \frac{3 \cdot 55}{10} = 16 \cdot 5 \text{ g Mn.}$$

Versetzt man eine fast zum Sieden erhitzte ganz schwach saure Lösung von Manganosulfat 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:

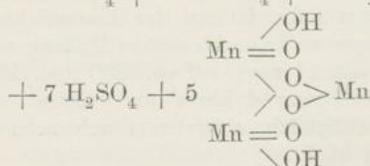


Nach dieser Reaktion zeigen also 2 KMnO_4 , 3 G.-At. Mangan an und, da 1000 *ccm* $\frac{1}{1}$ n. KMnO_4 $\frac{1}{5}$ G.-Mol. KMnO_4 enthalten, so zeigen diese $\frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = 16 \cdot 5 \text{ g Mn an.}$

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

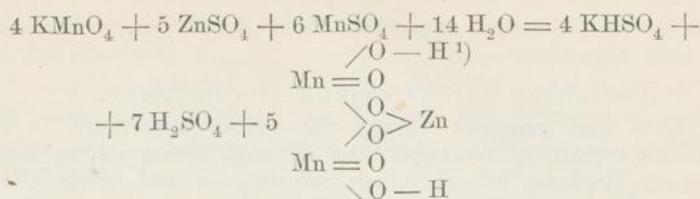


In Wirklichkeit verläuft die Reaktion nicht so, es fällt nicht reine manganige Säure, sondern je nach den Versuchsbedingungen scheiden sich saure Manganomanganite von wechselnder Zusammensetzung aus z. B. $4 \text{ KMnO}_4 + 11 \text{ MnSO}_4 + 14 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ KHSO}_4 +$



Volhard lehrte nun, daß bei Gegenwart von Kalzium-, 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.

⁵⁾ 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).



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 4.5318 g wasserfreien Mangansulfats zu 1 l.
3. Eine Zinksulfatlösung, erhalten durch Lösen von 200 g Zinksulfat zu 1 l.
4. In 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 cm der $\frac{1}{10}$ n. Mangansulfatlösung in einen Erlenmeyerkolben, fügt 20 cm Zinksulfatlösung hinzu, verdünnt auf 100 cm, 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 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 un-

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 amorphen Niederschlag.

gelöst 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 Überschuß 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.

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 Stickstoffs. 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 $\frac{1}{10}$ n. arseniger Säure, bis der Umschlag von Rot in Grün eintritt. Den Titer der arsenigen Säure ermittelt man mittels eines Normalstahles, der in gleicher Weise, wie die Probe verarbeitet wird.

3. Bestimmung des Urans nach der Methode Belhoubek-²⁾ Zimmermann-³⁾ Hillebrand.⁴⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{U}{2} = \frac{238.5}{2} = 119.25.$$

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

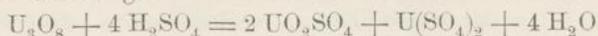
¹⁾ Chem. News. 90 (1904), S. 237, ferner H. Rubicius, Ch. Ztg. Repert. 1905, S. 247 und F. Kunze Ch. Ztg. 29 (1905), S. 1017. Vergl. auch H. Marshall, Z. f. analyt. Ch. 43 (1904), S. 418 und 655.

²⁾ Journ. f. prakt. Ch. 99, S. 231.

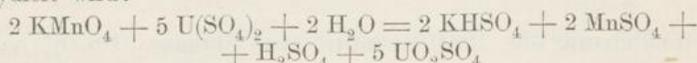
³⁾ Ann. der Ch. und Pharm. 232, S. 285.

⁴⁾ U. S. Geol. Survey Nr. 78 (1889), S. 90.

150—175° C mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 6 im Rohre leicht nach der Gleichung:



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



woraus folgt, daß 2 $KMnO_4$ 5 G.-At. Uran und 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$ -Lösung ($= \frac{1}{5} KMnO_4$) $\frac{1}{2}$ G.-At. Uran $= \frac{U}{2} = \frac{238.5}{2} = 119.25$ g U anzeigen.

Ausführung: Man bringt die abgewogene Probe U_3O_8 in eine Einschmelzröhre, fügt 10—15 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 schmilzt zu, ohne die Kapillare zu entfernen. Nun erhitzt man in der Kanone auf 150—175° 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 ccm und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$ -Lösung bis zur bleibenden Rosafarbe.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } KMnO_4 = 0.011925 \text{ g U} = 0.013525 \text{ g } UO_2.$$

Bemerkung: Die soeben beschriebene Methode liefert sehr exakte Resultate.

4. Bestimmung der Oxalsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } KMnO_4 = \frac{C_2O_4H_2}{2} = \frac{90.016}{2} = 45.008 \text{ g.}$$

Man verfährt genau wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung mittels Oxalsäure (vgl. S. 464).

5. Bestimmung des Kalziums.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } KMnO_4 = \frac{Ca}{2} = \frac{40.1}{2} = 20.05 \text{ g.}$$

Man fällt das Kalzium nach Seite 60 als Kalziumoxalat, filtriert, wäscht mit heißem Wasser vollständig aus, spült den noch feuchten Niederschlag mit Wasser in ein Becherglas, läßt mehrmals warme

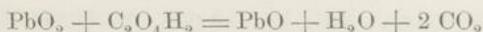
verdünnte Schwefelsäure durch das Filter laufen, um noch anhaftende Spuren von Kalziumoxalat zu zersetzen, fügt noch 20 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) zu der trüben Lösung, verdünnt auf ca. 300—400 *ccm* mit heißem Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung.

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

6. Bestimmung des PbO_2 -Gehaltes von Mennige (Pb_3O_4) nach Lux ¹⁾.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{PbO}_2}{2} = \frac{238.9}{2} = 119.45 \text{ g.}$$

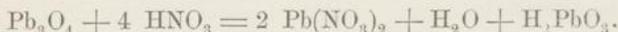
Prinzip: Behandelt man Bleiperoxyd (PbO_2), mit Oxalsäure in saurer Lösung, so wird diese nach der Gleichung



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 PbO_2 nötige Oxalsäuremenge, woraus das PbO_2 sich berechnen läßt.

Ausführung:

Man wägt ca. 2 g Mennige in eine Porzellanschale ab, fügt 20—30 *ccm* $\frac{1}{2}$ n. Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.1 hinzu und erhitzt, 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. KMnO_4 -Lösung zurück. Es seien hiezu *t ccm* $\frac{1}{5}$ n. KMnO_4 -Lösung verbraucht worden und somit $50-t$ *ccm* $\frac{1}{5}$ n. Oxalsäure zur Reduktion des in der abgewogenen Probe Mennige (a) vorhandenen PbO_2 .

Da 1000 *ccm* $\frac{1}{1}$ n. Oxalsäure = 119.45 g PbO_2 sind, so entsprechen 1000 *ccm* $\frac{1}{5}$ n. Oxalsäure $\frac{119.45}{5} = 23.89$ g PbO_2 und 1 *ccm* 0.02389 g PbO_2 . Die verbrauchten $(50-t)$ *ccm* $\frac{1}{5}$ n. Oxalsäure entsprechen daher $(50-t) \cdot 0.02389$ g PbO_2 .

Der Prozentgehalt ist demnach:

$$a : (50-t) \cdot 0.02389 = 100 : x$$

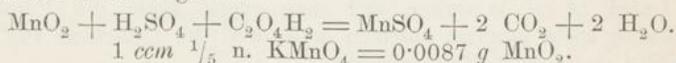
$$x = \frac{(50-t) \cdot 2.389}{a} = \text{‰PbO}_2.$$

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 19, S. 153.

7. Bestimmung des MnO_2 -Gehaltes von Braunstein.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{MnO}_2}{2} = \frac{87}{2} = 43.5 \text{ g MnO}_2.$$

0.4 g feingepulverten Braunstein erhitzt man im Kolben mit 50 ccm $\frac{1}{5}$ n. Oxalsäure und 20 ccm Schwefelsäure (1:4), bis keine dunklen Teile mehr zurückbleiben, verdünnt mit 200 ccm heißem Wasser und titriert mit $\frac{1}{5}$ n. KMnO_4 -Lösung zurück. Die sich abspielende Reaktion ist die folgende:

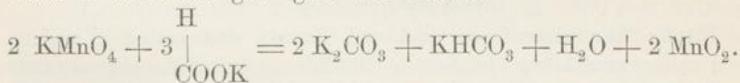


Bemerkung: Anstatt das MnO_2 mit Oxalsäure zu reduzieren, kann dies vorteilhaft mit einer sauren titrierten Ferrosulfatlösung geschehen.

8. Bestimmung der Ameisensäure nach Lieben.¹⁾

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

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 Wasserbadtemperatur²⁾ einfließen, bis nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende Lösung rötlich erscheint.

9. Bestimmung der salpetrigen Säure nach G. Lunge.³⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{\text{HNO}_2}{2} = \frac{47.048}{2} = 23.524 \text{ g HNO}_2.$$

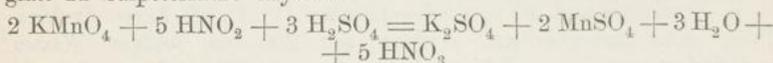
Wegen der Flüchtigkeit der salpetrigen Säure läßt man die Lösung des Nitrits in Wasser oder die Lösung der salpetrigen

¹⁾ Monetshefte XIV, S. 746, und XVI, S. 219 (1895).

²⁾ Man titriert in der Wärme, damit die entstehende manganige Säure sich leicht absetzt, was in der Kälte nicht geschieht.

³⁾ B. B. 10 (1877), S. 1075.

Säure 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:

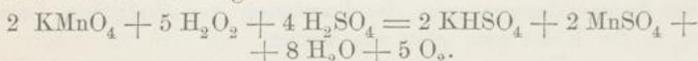


und die Entfärbung der Lösung zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Dabei ist zu bemerken, daß man gegen Ende die Permanganatlösung recht langsam zusetzen muß, weil der Umschlag von rot in farblos stets einige Zeit erfordert.

10. Bestimmung des Wasserstoffperoxyds.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2} = \frac{34.016}{2} = 17.008 \text{ g H}_2\text{O}_2.$$

10 *ccm* des käuflichen 3%igen 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., 4. Aufl., S. 47).

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

Beispiel: 10 *ccm* der obenerwähnten verdünnten Lösung = 1 *ccm* der ursprünglichen Wasserstoffperoxydlösung erforderten 17.86 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung, entsprechend:

$$17.86 \cdot 0.0017008 = 0.030376 \text{ g H}_2\text{O}_2.$$

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 Gr.-Mol. H₂O₂ bei der Zersetzung:

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{O}_2 \\ 34\cdot016 \end{array} = \begin{array}{r} \text{H}_2\text{O} \\ 18\cdot016 \end{array} + \begin{array}{r} \text{O} \\ 16 \end{array} = 11195\cdot5 \text{ ccm Sauerstoff; folglich} \\ \text{entwickeln } 3\cdot04 \text{ g H}_2\text{O}_2:$$

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

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

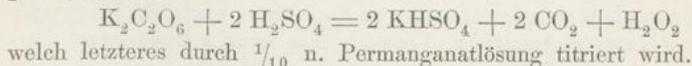
100 *ccm* des käuflichen Wasserstoffperoxyds entwickeln 1000·5 *ccm* Sauerstoff, also 10mal ihr eigenes Volum. Dies nennt man 10volumprozentiges Wasserstoffperoxyd.

100 <i>ccm</i> 3 ^o / ₁₀ iges Wasserstoffperoxyd	=	10vol. %
100 <i>ccm</i> 6 ^o / ₁₀ „	=	20vol. %
100 <i>ccm</i> 9 ^o / ₁₀ „	=	30vol. % etc.

11. Bestimmung des Kaliumperkarbonats.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6}{2} = \frac{198\cdot3}{2} = 99\cdot15 \text{ g K}_2\text{C}_2\text{O}_6.$$

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:

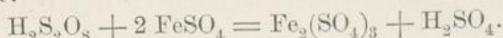


12. Bestimmung der Persulfate (Perschwefelsäure, Überschwefelsäure H₂S₂O₈).

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_8}{2} \left\{ \begin{array}{l} 97\cdot068 \text{ g H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \\ 114\cdot102 \text{ g (NH}_4\text{)}_2\text{S}_2\text{O}_8 \\ 135\cdot21 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8. \end{array} \right.$$

Die Lösung der Perschwefelsäure reduziert Permanganatlösung nicht und reagiert nicht auf Titansäure; dagegen oxydiert sie Ferrisalze sofort in der Kälte zu Ferrisalzen und kann vermöge dieses Verhaltens leicht und genau bestimmt werden. Das Ammonium- und das Kaliumsalz sind Handelsprodukte und werden wie folgt analysiert. Man wägt 0·3 *g* des Salzes in einem 400 *ccm* fassenden

Ventilkolben ab, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd, fügt 30 *ccm* einer frisch titrierten Ferrosulfatlösung und 200 *ccm* heißes destilliertes Wasser hinzu, verschließt den Kolben und schwenkt um, wobei das Salz, unter Oxydation des Ferrosulfats, leicht in Lösung geht:



Nachdem alles Salz gelöst ist, kühlt man den Inhalt des Kolbens durch Einstellen in kaltes Wasser ab und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 zurück.¹⁾

Man habe gefunden:

30 *ccm* Ferrosulfatlösung erfordern T *ccm* $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung.
 30 *ccm* „ + a g Persulfat „ t *ccm* $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung.
 a g Persulfat erfordern (T — t) *ccm* $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung.

Handelt es sich um die Analyse des Kaliumsalzes, so haben wir (da 1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ $\text{KMnO}_4 = 135.21$ g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ $\text{KMnO}_4 = 0.013521$ g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$):

(T — t) 0.013521 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in a g des käuflichen Salzes und in Prozenten:

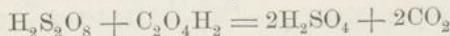
$$a : (T - t) \cdot 0.013521 = 100 : x$$

$$x = \frac{1.3521 \cdot (T - t)}{a} = \% \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8.$$

Mit dem Ammoniumsalze verfährt man ganz analog.

Die zu dieser Bestimmung zu verwendende Ferrosulfatlösung wird bereitet, indem man, roh abgewogen, 30 g kristallisiertes Ferrosulfat ($\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) in 900 *ccm* Wasser löst und das Volum durch Zusatz von konzentrierter reiner Schwefelsäure zu 1000 *ccm* ergänzt.

Sehr gut läßt sich der Gehalt von Persulfaten nach R. Kempf²⁾ mittelst 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 Kohendioxydentwicklung, die bei Wasserbadtemperatur nach wenigen Minuten aufhört, ein Zeichen der vollendeten Zerstörung der Perschwefelsäure:



Zieht man die unverbrauchte Oxalsäure (die man nach Seite 464 durch Titration mit Permanganat ermittelt) von der ursprünglich

¹⁾ Man muß die Ferrosulfatlösung zu dem Persulfat zusetzen und hierauf das heiße Wasser, nicht umgekehrt, weil das Persulfat hierbei eine geringfügige Zersetzung erleidet, wodurch die Resultate ca. 0.5% zu niedrig ausfallen.

²⁾ R. Kempf, B. B. 38 (1905). S. 3965.

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 20 *ccm* einer Lösung von 0·2 g Silbersulfat in 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 Seite 462.

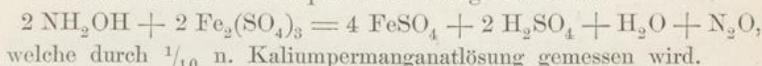
13. Bestimmung des Hydroxylamins nach Raschig.¹⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{NH}_2\text{OH}}{2} = \frac{33\cdot034}{2} = 16\cdot517 \text{ g NH}_2\text{OH.}$$

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

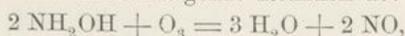


Dabei entsteht eine äquivalente Menge Ferrosalz:



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

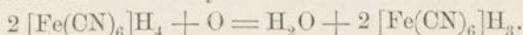


so daß es unmöglich ist, konstante Resultate zu erhalten.

14 Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure nach de Haën.²⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 = 368\cdot56 \text{ g.}$$

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



¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 241, S. 190.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 90, S. 160.

Da es sich in der Praxis um die Bestimmung des Kaliumsalzes der Ferrocyanwasserstoffsäure (des gelben Blutlaugensalzes) handelt, so ist der Titer der Permanganatlösung in Werten dieses Salzes anzugeben.

Ausführung: Man löst 0.9 g des zu prüfenden Salzes in 100 *ccm* Wasser, fügt 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure hinzu und läßt zu dieser Lösung, welche sich in einer Porzellanschale befindet, Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung fließen. Es ist nicht ganz leicht, den Endpunkt zu erkennen. Beim Ansäuern wird die Lösung des Blutlaugensalzes milchig trüb, mit einem Stich ins Blaue, nimmt auf Zusatz von Permanganat einen gelblichen Ton an, wird später grün, und erst auf Zusatz von mehr Permanganat tritt die rötliche Endfarbe auf. Wegen der Schwierigkeit, den Endpunkt der Reaktion festzustellen, empfiehlt de Haën, den Titer der Permanganatlösung nicht mit Eisen, sondern mit reinem Ferrocyankalium $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ zu stellen.

15. Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3 = 329.41 \text{ g.}$$

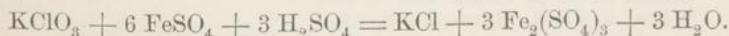
Prinzip: Das Ferricyanalkalium wird in alkalischer Lösung zu Ferrocyanalkalium reduziert und letzteres, wie oben angegeben, mit Kaliumpermanganat titriert.

Ausführung: Man löst in einem 300 *ccm*-Kolben 6.0 g des Ferricyanids in 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 läßt man erkalten, verdünnt bis zur Marke, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert 50 *ccm* des Filtrats (= 1.0 g Substanz) mit $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung.

16. Bestimmung der Chlorsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{RClO}_3}{6 \bullet} = \begin{array}{l} 20.433 \text{ g KClO}_3 \\ 17.75 \text{ g NaClO}_3 \end{array}$$

Man löst ca. 5 g des Kaliumchlorats oder ca. 4 g des Natriumchlorats zu 1 l, mischt und bringt 10 *ccm* in einen Ventilkolben, woraus die Luft durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt wurde, fügt 50 *ccm* der sub 12, Seite 484, beschriebenen und frisch titrierten sauren Ferrosulfatlösung hinzu und kocht 10 Minuten. Dabei findet folgende Reaktion statt:



Nach dem Erkalten verdünnt man mit ausgekochtem kaltem Wasser, fügt 10 *ccm* Mangansulfat hinzu¹⁾ und titriert den Überschub des Ferrosulfats zurück. Wir haben dann:

50 *ccm* Ferrosulfat erford. T *ccm* $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lös.
 50 *ccm* + 10 *ccm* Chloratlös. " t *ccm* $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lös.

10 *ccm* Chloratlös. = $\frac{a}{100}$ *g* Substanz = $(T - t)$ *ccm* $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lös.

Handelt es sich um die Bestimmung des Kaliumchlorats, so enthalten *a g* Substanz: $(T - t) \cdot 0 \cdot 20433$ *g* KClO_3 und der Prozentgehalt beträgt:

$$\frac{20 \cdot 433 \cdot (T - t)}{a} = \% \text{KClO}_3.$$

Für Natriumchlorat verfährt man ganz analog.

17. Bestimmung der Salpetersäure nach Pelouze-Fresenius.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{RNO}_3}{3} = \begin{cases} 21 \cdot 006 \text{ g } \text{HNO}_3 \\ 28 \cdot 353 \text{ g } \text{NaNO}_3 \\ 33 \cdot 720 \text{ g } \text{KNO}_3 \end{cases}$$

Die Methode beruht darauf, daß beim Erhitzen eines Nitrats, bei Gegenwart von viel Salzsäure und Ferrochlorid, letzteres zu Ferrichlorid oxydiert und die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert wird:
 $2 \text{KNO}_3 + 6 \text{FeCl}_2 + 8 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{FeCl}_3.$

Als Maß für die vorhandene Nitratmenge haben wir nun:

1. das oxydierte Ferrosalz,
2. das erzeugte Ferrisalz,
3. das gebildete Stickoxyd.

Auf die Messung des Stickoxyds gründet sich die Seite 344 schon besprochene Methode von Schlösing-Grandeau. C. D. Braun²⁾ mißt das gebildete Ferrisalz, Pelouzi 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 einer mit Gas-Ein- und -Ableitungsrohr versehenen Kautschukpfropfens, leitet in langsamem Strome CO_2 durch, indem man gleichzeitig bis zur völligen Lösung des Eisens auf dem Wasserbade erhitzt und läßt dann im CO_2 -Strome erkalten. Unterdessen

¹⁾ Vgl. S. 473.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 81 (1860), S. 421.

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 CO_2 . 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 CO_2 -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. 4—500 ccm, fügt 10 ccm Mangansulfatlösung hinzu und titriert das nicht oxydierte Eisen mit $\frac{1}{2}$ n. KMnO_4 -Lösung zurück.

Nun bestimmt man den Eisengehalt des verwendeten Blumen drahtes 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. KMnO_4 verbraucht worden; ferner seien zur Titrierung von p g Blumendraht allein T ccm $\frac{1}{2}$ n. KMnO_4 -Lösung erforderlich.

Wir haben nun:

p g Eisen erfordern	T ccm $\frac{1}{2}$ n. KMnO_4
p g „ + a g KNO_3	t ccm $\frac{1}{2}$ n. KMnO_4
a g KNO_3	= (T—t) $\frac{1}{2}$ n. KMnO_4

daher enthalten a g Salpeter : (T—t) . 0.016860 g KNO_3 und in Prozenten:

$$\frac{(T-t) \cdot 1.6860}{a} = \% \text{KNO}_3. ^1)$$

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

$$\text{Fe} : \frac{1}{3} \text{KNO}_3 = (p - t \cdot 0.02795) : x$$

$$x = \frac{(p - t \cdot 0.02795) \cdot \text{KNO}_3}{3 \text{ Fe}} \text{ g KNO}_3 \text{ in a g Substanz,}$$

und in Prozenten: $\frac{100 (p - t \cdot 0.02795) \cdot \text{KNO}_3}{3 \cdot \text{Fe} \cdot a} = \% \text{KNO}_3.$

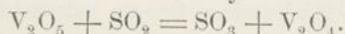
Bemerkung: Diese Methode liefert sehr genaue Resultate, ebenso genau wie die Methode von Devarda (vgl. S. 342), ist aber weniger bequem als diese.

Etwas rascher läßt sich die obengeschilderte 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. Über die Bestimmung des gebildeten Ferrisalzes (vgl. S. 521, 527 und 529).

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 Alkalivanadats 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.

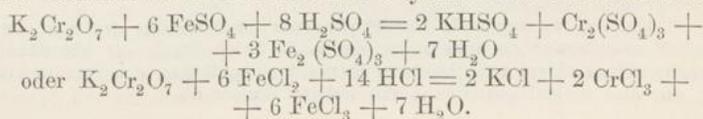
In der Hitze läßt sich der Endpunkt der Reaktion sehr schön erkennen, in der Kälte aber nicht. Von dieser genauen Methode macht man Gebrauch, wenn es sich um die Bestimmung des Vanadins in Eisen, Stahl und Gesteinen handelt. (Vgl. S. 230 und 231.)

Die Kaliumdichromatmethode.

Bestimmung des Eisens nach der Methode von Penny.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Fe} = 55.9 \text{ g Eisen.}$$

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 Turnbillsblaureaktion 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 $\frac{K_2Cr_2O_7}{60} = 4.9083 \text{ g}$ des nach Seite 36 gereinigten und bei 130° getrockneten Salzes. 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. $0.1-0.15 \text{ g}$ Eisen pro 100 cm^3) 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 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 Titrationen 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.

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

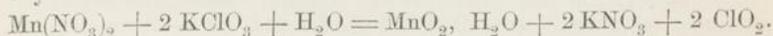
Bemerkung: Als Tüpfelmethode steht die Dichromat- der Permanganatmethode an Genauigkeit etwas nach, auf der anderen Seite aber besitzt sie gewisse Vorzüge vor der letzteren; so kann sie ohne Zusatz von Mangansalzen zur Bestimmung von Ferrosalzen in salzsaurer Lösung verwendet werden, auch dann, wenn 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.

b) nach W. Hampe.¹⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{Mn}}{20} = \frac{55}{20} = 2.75 \text{ g Mn.}$$

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



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 ($d = 1.2$) auf. Dabei erhitzt man allmählich zum Sieden und erhält so lange im Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Um hiebei 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 Kaliumchlorat hinzu und setzt das Sieden fort, bis nur noch wenige Kubikzentimeter der Flüssigkeit übrig sind und der Boden anfängt trocken zu werden.²⁾ Nun läßt man etwas abkühlen, fügt ca. 200 ccm

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

²⁾ 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.

kaltes Wasser hinzu und filtriert durch ein doppeltes Filter von 8 cm Durchmesser¹⁾ und wäscht den Niederschlag durch vorsichtiges Aufgießen²⁾ 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 Ferrosulfatlösung³⁾ hinzu und schüttelt um, bis der Niederschlag sich löst,⁴⁾ 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

$$\begin{aligned} \text{verbrauchen } 50 \text{ ccm Ferrosulfatlösung} &= T \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 \\ \text{und } 50 \text{ ccm } &+ a \text{ g Subst.} = t \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 \\ \text{Daher verbrauchen } a \text{ g Substanz} &= (T - t) \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 \end{aligned}$$

d. h. eine dieser Permanganatmenge äquivalente Eisenmenge, die wir nicht ausrechnen, da:

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{1}{10} \text{ Fe} = \frac{1}{20} \text{ Mn} = 2.75 \text{ g Mn}$$

anzeigen, so zeigt 1 ccm 0.00275 g Mn und $(T - t)$ ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 zeigen $(T - t) \cdot 0.00275$ g Mn in a g Ferromangan.

Es ist daher

$$\begin{aligned} a : (T - t) \cdot 0.00275 &= 100 : x \\ x &= \frac{0.275 \cdot (T - t)}{a} = \% \text{ Mn.} \end{aligned}$$

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.

¹⁾ Man versäume nicht, sich von der vollständigen Ausfällung des Mangans zu überzeugen durch Vornahme der Volhardschen Reaktion, vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 120.

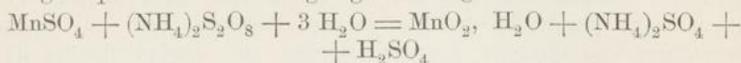
²⁾ Durch Aufspritzen des Wassers wird der Niederschlag aufgewirbelt und geht dann trübe durchs Filter.

³⁾ 50 g kristallisiertes Ferrosulfat werden in einem Gemische von 800 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure gelöst.

⁴⁾ Sollte der Niederschlag sich nicht vollständig lösen, so fehlt es an Ferrosalz; in diesem Falle fügt man noch 10—20 ccm hinzu.

b) nach G. v. Knorres Persulfatverfahren.⁶⁾

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 H a m p e 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 in 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 siliziumreichem Ferromangan, enthält der in Schwefelsäure unlösliche Rückstand noch Mangan, weshalb man bei genauen Analysen nach L e d e b u r das Filter samt Rückstand in einem Platintiegel naß verbrennt und den Glührückstand mit einigen Tropfen Flußsäure und ca. $\frac{1}{2}$ *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)¹⁾ 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. 491).

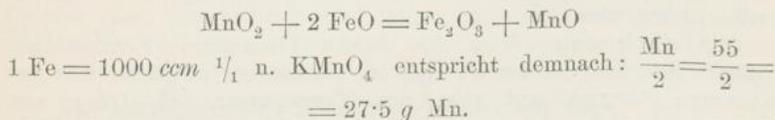
Bemerkung. Nach L e d e b u r liefert die Methode stets etwas zu niedrige Zahlen und er empfiehlt den Eisentiter des Permanganats statt mit dem theoretischen Wert 0·491, mit 0·501 zu multiplizieren. Nach Versuchen, die Herr O e s c h in diesem Laboratorium ausführte, findet man unter Anwendung des theoretischen Wertes richtige Resultate.

⁶⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 14 (1901), S. 1149.

¹⁾ 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.

c) Nach J. Pattinson.¹⁾

Prinzip: Versetzt man eine eisenhaltige Manganlösung bei Gegenwart von Kalziumsalzen 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.



Ausführung: Man löst 5 g Eisen oder Stahl (von Ferromangan 1 g) in Salzsäure, oxydiert die Lösung mit Salpetersäure, verdampft auf ein kleines Volumen, 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 Kalziumkarbonat. Man setzt das Kalziumkarbonat in kleinen Portionen hinzu, bis die Lösung schließlich ganz dunkelbraun, aber noch klar erscheint. Hierauf fügt man 50 *ccm* Chlorkalklösung²⁾ und gleich darauf Kalziumkarbonat 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 Kalziumpermanganat), 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 die 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 Pumpe so lange aus, bis die Waschlösung Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Nun bringt man den Niederschlag samt Filter in das Becherglas, worin die Fällung geschah, fügt 50 *ccm* einer schwefelsauren, mit Kalium-

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.

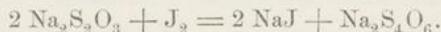
dichromat frisch eingestellten Ferrosulfatlösung¹⁾ hinzu, rührt um, bis der Niederschlag sich vollständig löst²⁾ (Filtrierpapier und manchmal etwas Gips bleiben ungelöst) und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit Kaliumdichromatlösung zurück. Um jeden Fehler, der durch Reduktion der Dichromatlösung 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 allgemeiner Anwendbarkeit. Wir bedürfen hiezu einer $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung, einer $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung³⁾ und als Indikator einer Stärkelösung.

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

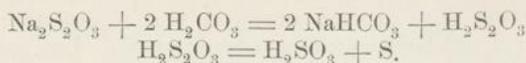
Aus obiger Gleichung ist ersichtlich, daß 1 G.-At. J = 1 G.-Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1$ G.-At. H ist. Wir müssen daher genau $\frac{1}{10}$ G.-Mol. des kristallisierten Natriumthiosulfats ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) zum Liter lösen. Eine derartige Lösung würde aber sehr rasch ihren Titer verändern, wegen der zersetzenden

¹⁾ 20 g kristallisiertes Ferrosulfat löst man in ein Gemisch von 800 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure.

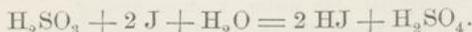
²⁾ Sollte der Niederschlag sich nicht vollständig lösen, so fügt man noch etwas Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, bis die braune Farbe vollständig verschwindet.

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

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 Abwiegen 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. 82, 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.

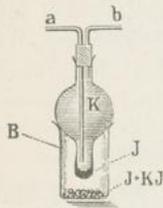


Fig. 82.

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

¹⁾ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ hat das Mol.-Gew. 248.3. Für 1 l $\frac{1}{10}$ n. Lösung sind 24.83, rund 25 g, für 5 l 5 . 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 Chlorkalzium (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, jodafreiem Jodkalium und $\frac{1}{2}$ ccm Wasser (nicht mehr), verschließt und wägt nach der Schwingungsmethode genau. Nun öffnet man³⁾ 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.

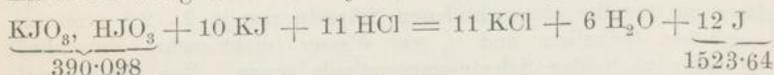
³⁾ Da das Lösen des Jodkaliums im Wasser unter starker Temperatureniedrigung vor sich geht, so beschlägt sich das Wäagegläschen außen mit Feuchtigkeit, was bei sofortigem Wägen Fehler bedingen würde. Man entfernt daher die Feuchtigkeit mittels Filtrierpapiers, stellt das Gläschen $\frac{1}{4}$ Stunde in die Wage, wischt dann mit Hirschleder oder einen 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 0·012697, so erhält man: $\frac{0\cdot011672}{0\cdot012697} = 0\cdot9193 =$ 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 Kaliumbijdod nach C Than.¹⁾

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



Löst man daher 3·2508 *g* des reinen Kaliumbijdods 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 Kaliumbijdod 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 Bijdodlösung durch Abwägen von 3·2508 *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 Bijdodlösung (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:

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

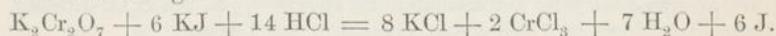
¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. XVI. (1877), S. 477.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. 242, S. 98.

Ist man im Besitze einer genau eingestellten Kaliumpermanaganatlösung, 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 4.9083 g des gereinigten und bei 130⁰ getrockneten Kaliumdichromats (vgl. S. 33) 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 5—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:

$$1 \text{ ccm} = 0.011672 \text{ g Jod.}$$

Im März 1900, also ca. 8 Monate später, wurde der Titer derselben Thiosulfatlösung gefunden zu: 1 ccm = 0.011672 g J.

Die Lösung hatte sich in 8 Monaten praktisch 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 angesauerter Jodkaliumlösung wird die Chromsäure unvollständig oder gar nicht reduziert.

²⁾ Man setzt bei allen diesen Titrationsen gegen Schluß Stärke zu (vgl. S. 497).

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. Natriumthiosulfatlösung.

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

25 ccm Jodlösung verbrauchen 25·16 ccm $\frac{1}{10}$ 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, weshalb man Natriumbikarbonat zur Neutralisierung der bei obiger Reaktion sich bildenden Jodwasserstoffsäure benützt.

Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß

$$1 \text{ G.-At. J} = \frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4} = \frac{198}{4} = 49\cdot5 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

entspricht; $\frac{1}{10}$ G.-At. J entspricht daher 4·95 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

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 Chlorkalzium, wägt man genau 4.95 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 Breie 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. Stockes 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 Reagenz bereitet man durch Lösen einer kleinen Probe des Breies in kaltem Wasser.

Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion.

Wie schon Bd. I, 4. Aufl., Seite 258, 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

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

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:

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

Wie ersichtlich, ist die zur Hervorrufung der Blaufärbung erforderliche Jodmenge ohne Zusatz von Jodkalium¹⁾ 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 = 12.697 *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. 500).

2. Bestimmung des Chlorgehaltes eines Chlorwassers.

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 3.545 *g* Cl.

Man läßt ein bekanntes Volumen des Chlorwassers zu einer Lösung von überschüssigem Jodkalium fließen ²⁾ und titriert das durch das Chlor freigesetzte Jod, wie oben angegeben.



3. Bestimmung des Bromgehaltes eines Bromwassers.

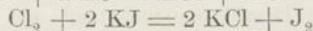
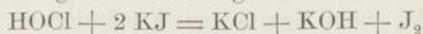
1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 7.996 *g* Br.

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.

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.

Chlor die gleiche Menge Jod in Freiheit setzt, unter Erzeugung von neutralem Kaliumchlorid; die Lösung reagiert nach der Titration 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.

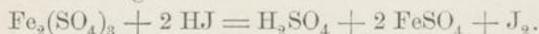
Beispiel: Angewandt V ccm Chlor + unterchlorige Säure. Vorgelegte $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure = t ccm. Zur Bestimmung des Gesamtjods seien T ccm $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfat und zur Zurücktitrierung des Säureüberschusses t_1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge verbraucht worden. Die zur Neutralisation 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 $(t - t_1) \cdot 0.005246^1$ = Gramm HOCl in V ccm Lösung und $T \cdot 2(t - t_1) \cdot 0.003545$ = Gramm Cl in V ccm Lösung.

5. Bestimmung von Jod in löslichen²⁾ Jodiden.

a) Durch Zersetzen mit Ferrisalzen.

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



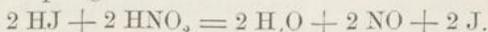
Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so geht das Jod mit den Wasserdämpfen fort und kann in Jodkalium aufgefangen und titriert werden. Diese Methode eignet sich zur Trennung des Jods von Brom, da Bromide durch Ferrisalz nicht reduziert werden. Das Brom befindet sich in dem Destillationsrückstand und wird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

¹⁾ HOCl = 52.458; 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lösung = 0.0052458 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. anal. Ch. 12. S. 137) geschehen kann. Die volumetrische Methode bietet jedoch gegenüber der gravimetrischen keine Vorteile.

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



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

Ausführung: In den kleinen Apparat (Fig. 83) 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 Ablaßhahn 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 benützte Filter fließen. Hierauf stellt man den Trichter auf den Zersetzungsapparat, durchsticht das Filter mit einem zugespitzten Glasstabe, spült mit ca. 5 *ccm* 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.



Fig. 83.

Den Titer der Natriumthiosulfatlösung stellt man nicht wie gewöhnlich mittels sublimierten Jods etc., sondern mit einer Jod-

¹⁾ Vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 276.

kaliumlösung 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 Jodkalium 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 wässerigen Jodlösung mit Schwefelkohlenstoff geht nach dem Teilungsgesetze ¹⁾ 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 wässerigen Lösung zurück und $x - x_1$ gehen in den Schwefelkohlenstoff über.

Die Menge x_1 ergibt sich aus der Gleichung:

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

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

Es ist daher die zurückgebliebene Jodmenge:

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

und nach n -maligem Ausschütteln würden in der wässerigen Jodlösung

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

Der Teilungskoeffizient k ist nach Berthelot und Jungfleisch ²⁾ $\frac{1}{400}$.

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 wässerigen 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.

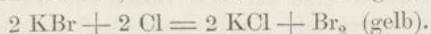
²⁾ C. r 69, S. 338.

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 5—60 Liter Wasser zur Bestimmung.

Die Menge des Jods und Broms ist gegenüber der des Chlors stets sehr klein, so daß man den Eindampfdruckstand 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 Volumens. Dabei scheiden sich Kalzium- und Magnesiumkarbonat, nebst Eisen-

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

hydroxyd, 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 Volumen absoluten Alkohols, wodurch der größte Teil des Chlornatriums und andere Salze gefällt werden. Nach 12-stündigem Stehen filtriert man die alkoholische Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand 5—6 mal 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,¹⁾ 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 Fresenius²⁾ (vgl. S. 505). In der von der Jodchloroformlösung abgossenen wässrigen Lösung bestimmt man das Brom. Die saure Flüssigkeit wird nach Zusatz von Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht, 2 Tropfen gesättigter Zuckerlösung hinzugefügt, zur Trockene verdampft und mit aufgesetztem Uhrglase schwach geglüht, um den Zucker und die vorhandenen Nitrite³⁾ 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. 507).

Bemerkung: Hat man genügend Mineralwasser zur Verfügung, so ist es besser, die schließlich erhaltene chlor- und jodhaltige Mutterlauge in zwei Portionen zu teilen; in der einen be-

¹⁾ Sollte das Filtrat nicht völlig farblos sein, so verdampft und glüht man wieder etc., bis dies erreicht ist.

²⁾ Anstatt das Jod in der Chloroformlösung zu titrieren, bestimmt es Lecco auf kolorimetrischem Wege (Zeitschr. f. anal. Ch. XXXV, S. 318.)

³⁾ 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.

stimmt man das Jod, wie oben angegeben, in der anderen das Brom und Jod zusammen mittels Chlorwasser und bringt von dem erhaltenen Resultat das Jod¹⁾ 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.

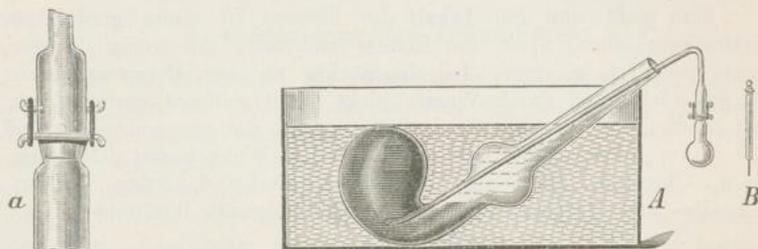


Fig. 84.

Man hat nur Sorge zu tragen, daß das entwickelte Chlor ohne Verlust auf das Jodkalium einwirkt. Bunsen wandte zu allen diesen Bestimmungen den in Figur 84 abgebildeten Apparat an. Das kleine, ca. 40 *ccm* fassende Zersetzungskölbchen trägt eine eingeschlifene Gasentbindungsröhre,²⁾ welche wie in Fig. 84 *a* ersichtlich, mittels Gummiringen festgehalten wird. Das äußere Ende dieser Röhre verläuft in einer nicht zu engen Kapillare.

Ausführung des Versuches:

Die feinpulverisierte Substanz bringt man in das kleine Wägeschälchen (Fig. 84 *B*) mit angeschmolzenem Glassäbchen und eingeschlifnem Stöpsel und wägt. Dann faßt man das Röhrchen an dem angeschmolzenen, dünnen Glasstäbchen,³⁾ 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 Wägeschälchens herausfallen. Durch Zurüctwägen des letzteren erfährt man die Menge der abge-

¹⁾ 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.

²⁾ Bunsen benützte statt der eingeschlifenen Gasentbindungsröhre eine Röhre von derselben Weite wie der Kolbenhals, die er mit diesem durch Überschieben eines Kautschukschlanches verband.

³⁾ Durch Anfassan des Röhrchens an dem Glasstäbchen werden Gewichtsschwankungen durch ungleichmäßige Erwärmung vermieden.

wogenen Substanz. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, welche je nach der Substanz von verschiedener Konzentration sein muß, setzt die Gasentbindungsröhre auf¹⁾ 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,²⁾ 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.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{MnO}_2}{20} = \frac{87}{20} = 4.35 \text{ g MnO}_2.$$

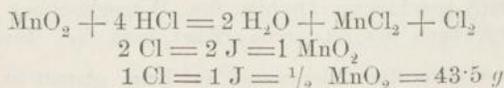
Wieviel Braunstein soll man zur Analyse verwenden?

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:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lös.} &= 0.00435 \text{ g MnO}_2 = 50 : x \\ x &= 50 \cdot 0.00435 = 0.2175 \text{ g MnO}_2 \end{aligned}$$

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:



¹⁾ Fig. 84 a zeigt, in größerem Maßstabe, wie der Verschluß der Gasentbindungsröhre mit dem Kolben durch Gummiringe gesichert ist.

²⁾ Um sich davon zu überzeugen ob alles Chlor aus dem Destillierkölbchen vertrieben ist, gibt man etwas Wasser hinzu und ein Kristallehen Jodkalium. Ist Chlor vorhanden, so wird Jod ausgeschieden, das mit Natriumthiosulfat titriert wird.

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:

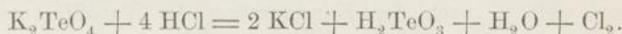
$$a : t \cdot 0.00435 = 100 : x$$

$$x = \frac{0.435 \cdot t}{a} = \% \text{ MnO}_2$$

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 Kalilauge¹⁾ im Zersetzungskolben auf, fügt konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert, so geht die Reduktion glatt von statten.

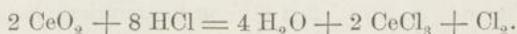


Nach dieser Gleichung entsprechen 1 Cl = 1 J = $\frac{\text{Te}}{2} = \frac{127.6}{2} = 63.8$ g Te.

c) Bestimmung des Cerioxyds.

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

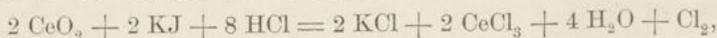
Liegt das Cerioxyd gemischt mit viel Lanthan und Didymoxyd vor, so findet durch Destillation mit starker Salzsäure im Bunsenschen Apparat glatte Reduktion zu Cerosalz statt.



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

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

(ca. 0·67—0·68 g) in den Zersetzungskolben, Fig. 84, fügt 2 g Jodkalium und konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert,

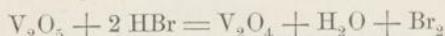


wobei das ausgeschiedene Jod als violetter Dampf mit den Wasserdämpfen in die Retorte übergeht. Bei größeren Jodmengen verstopft sich die Gasentwicklungsröhre leicht, indem sich der Joddampf in der Röhre zu festem Jod kondensiert, wodurch der Kolben oft zertrümmert wird. Man wendet daher nicht eine kapillar 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.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{V}_2\text{O}_5}{20} = \frac{182\cdot4}{20} = 9\cdot12 \text{ g V}_2\text{O}_5.$$

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 Oxyde 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. 84, S. 509), 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).

syropöser 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 Volumens 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 Fairbanks²⁾ 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. 512). 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 Goochtiiegel, verwandelt, wie auf Seite 212 a angegeben, in MoO_3 und wägt.

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

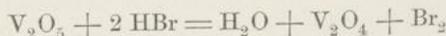
¹⁾ Friedheim und Euler, B. B. 28 2067 (1895) u. B. B. 29, 2981 (1896).

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

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

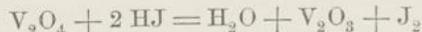
Da Molybdänsäure durch Bromwasserstoff nicht angegriffen, durch Jodwasserstoff dagegen unter Abscheidung von Jod zu Mo_2O_5 reduziert wird, so gaben Friedheim und Euler folgende Methode zur Bestimmung der Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander an.

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

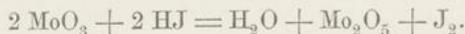


unter Abscheidung von 2 Br, welche jodometrisch bestimmt werden. Hierauf fügt man zu dem erkalteten Destillationsrückstand Jodkalium, Salzsäure und syrupöse Phosphorsäure und destilliert weiter, bis keine Joddämpfe mehr in dem Destillierkolben sichtbar sind und die Lösung hellgrün wird.

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 Fairbanks¹⁾ 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.

g) Die Bestimmung von Chloraten.

läßt sich in ähnlicher Weise wie die des Braunsteins (vgl. S. 510) ausführen:



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

$$\begin{aligned} \frac{1}{10} \text{ G.-At. Jod} &= 1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{KClO}_3}{60} = \\ &= \frac{122.6}{60} = 2.0433 \text{ g KClO}_3. \end{aligned}$$

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

8. 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. 499).

9. Bestimmung von unterchloriger Säure.

Diese Bestimmung findet bei der Analyse von Chlorkalk Anwendung.

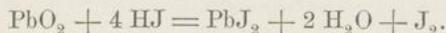
Ausführung: Man tariert ein Wägegläschen, bringt ca. 5 g Chlorkalk hinein, verschließt und wägt. Dann wird der Inhalt des Gläschens mit Wasser in eine Porzellanschale gespült, mittels eines Pistills zu einem gleichmäßigen Brei verrieben und durch einen Trichter ohne Verlust in einen 500 ccm Kolben gebracht, 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 Kalziumchlorat, 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. 531.

10. Bestimmung des Bleiperoxyds.

Nach der von Topf modifizierten Diehlschen Methode.¹⁾

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



¹⁾ Diehl, Dingl. polyt. Journ. 242, S. 196 und Topf, Zeitsch. f. analyt. Ch. XXVI (1887), S. 296.

Das ausgeschiedene Jod wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, mittels $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

Ausführung: Ca. 0.5 g Substanz werden mit 1.2 g Jodkalium, 10 g kristallisiertem Natriumazetat 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.

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.

Ferner darf man nicht zu viel Jodkalium anwenden, weil sich sonst Bleijodid ausscheidet. Geschieht dies, so fehlt es an Natriumazetat. Man fügt in diesem Falle noch 3—5 g, eventuell noch mehr Natriumazetat, 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.

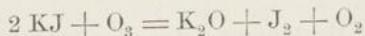
Nach dieser Methode läßt sich auch Mennige analysieren.

11. Bestimmung des Ozongehaltes von ozonisiertem Sauerstoff.

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

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 Arbeit¹⁾ aufmerksam machte. Brodie

¹⁾ Phil. Trans. 162 (1872), S. 435—484.

kontrollierte seine volumetrischen Bestimmungen durch Wägung des verwendeten Ozons. Diese Arbeit Brodies scheint übersehen worden zu sein,¹⁾ 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

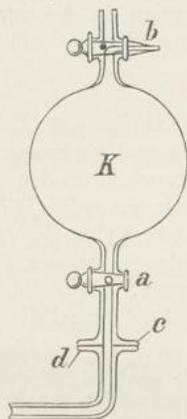


Fig. 85.

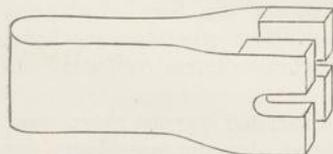


Fig. 86.

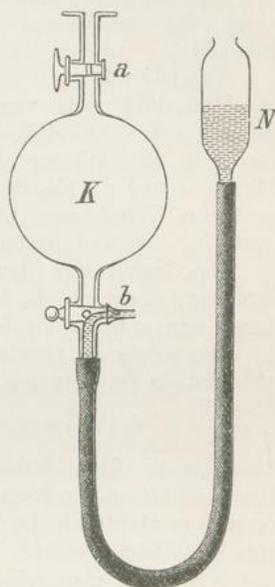


Fig. 87.

ist dies von R. Ladenburg und R. Quasig²⁾ ohne Kenntniß der Brodischen 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.

Um nun das Ozon zu titrieren, verdrängen Ladenburg und Quasig das Gas aus der Kugel durch destilliertes Wasser und leiten

¹⁾ R. Luther und J. K. H. Inglis, *Z. f. physikal. Ch.* 48 (1903) S. 203.

²⁾ *B. B.* 34 (1901) S. 1184.

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. Anneler¹⁾ 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 die Jodkaliumlösung leiten, sondern die Absorption in der zur Aufnahme des ozonisierten Sauerstoffes bestimmten Kugel selbst ausführen.²⁾

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. 85) unter Anbringung der auf Seite 397 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 $\frac{V_2 - V_1}{2.5}$ 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 Sauerstoff³⁾ von unten nach oben durch beide Kugeln,⁴⁾ 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.⁵⁾

Hierauf verdrängt man aus der ersten Kugel den Sauerstoff durch ozonisierten Sauerstoff,⁶⁾ hängt beide Kugeln in die Wage

¹⁾ F. P. Treadwell und E. Anneler, Z. f. anorg. Ch. 48 (1905) S. 86.

²⁾ Ähnlich verfahren Nic. Teclu (Zeitschr. f. analyt. Ch., 39 (1900), S. 103) und O. Brunck (Zeitschr. f. angew. Ch. 16 (1903), S. 894).

³⁾ Man führt diese Operation in einem Zimmer von konstanter Temperatur aus.

⁴⁾ Um die Kugeln gasdicht mit der Einleitungsrohre zu verbinden, versieht man beide mit Baboschen Tellerschleifen (Fig. 85 *d* und *c*), die man mittels mit Korkstücken versehenem Stahlbügel (Fig. 86) gegeneinander drückt.

⁵⁾ Dies kann bis auf 0.0001—0.0002 g genau leicht geschehen.

⁶⁾ Als Ozonisor benützt man vorteilhaft den von Berthelot, unter Anwendung eines Wehneltischen Stromunterbrechers.

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. 87, mittels eines Schlauches mit dem Glasreservoir *N*, füllt dieses mit doppelt normaler Kaliumjodidlösung, läßt die eingesackte Luft durch den Dreiveghahn *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 *R* 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_3 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 $3 \cdot 0\cdot0040 = 0\cdot0120$ *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: $4\cdot87 \cdot 0\cdot0024$ *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:

$$V_0 = \frac{385\cdot3 \cdot 726 \cdot 273}{760 \cdot 292\cdot9} = 343\cdot1 \text{ ccm}$$

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.

und diese wiegen: $22391 : 32 = 343 \cdot 1 : x$

$$x = \frac{32 \cdot 343 \cdot 1}{22391} = 0 \cdot 4903 \text{ g.}$$

Die Gewichtszunahme der Kugel betrug nach dem Ozonisieren $0 \cdot 0040 \text{ g}$, folglich wog der Sauerstoff + Ozon $0 \cdot 4903 + 0 \cdot 0040 = 0 \cdot 4943 \text{ g}$ und es verhält sich:

$$0 \cdot 4943 : 0 \cdot 0120 = 100 : x$$

$$x = \frac{1 \cdot 2}{0 \cdot 4943} = 2 \cdot 42\% \text{ Ozon.}$$

Durch Titration wurde $0 \cdot 0117 \text{ g}$ Ozon gefunden, entsprechend $2 \cdot 37\%$ Ozon, also fast dieselbe Zahl.

In einem ozonreicheren Gase wurde durch Wägung $8 \cdot 92\%$ und durch Titration $8 \cdot 96\%$ 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 Teller-schliffes 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 = $V \text{ cm}$.

Gefunden Ozon durch Titration $p \text{ g}$.

Temperatur = $t^\circ \text{ C}$, Barometerstand = B und Wassertension = w

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

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

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

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

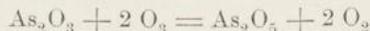
und der Prozentgehalt des Gemisches am Ozon ist:

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

$$x = \frac{100 \cdot p}{\frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3}} = \frac{6717300 \cdot p}{96 V_0 + 22391 p} = \% \text{ Ozon.}$$

b) Nach Soret-Thénard.¹⁾

Durch Arsenigesäurelösung wird Ozon quantitativ absorbiert nach der Gleichung:

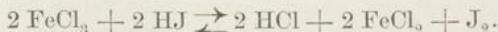


nur findet nach A. Ladenburg²⁾ die Absorption viel langsamer statt als durch Jodkaliumlösung, so daß man, beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoffe durch eine solche Lösung, meistens zu niedrige Resultate bekommt. Führt man dagegen die Absorption in Kugeln aus, so sind die Resultate sehr gute. So fand E. Anneler nach einstündiger Einwirkung eines 7.98% Ozon haltenden ozonisierten Sauerstoffes auf $\frac{1}{10}$ n. Arsenigesäurelösung und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung 7.94% Ozon und in einem ozonärmeren Gasgemische 2.83% Ozon, statt des durch Wägung ermittelten richtigen Wertes von 2.61% 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.

12. Bestimmung des Eisens.

Diese zuerst von Karl Mohr⁵⁾ 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.

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

²⁾ B. B. 36 (1903), S. 115.

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

⁴⁾ Loc. cit.

⁵⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 105, S. 53.

Ausführung: Man bringt die salzsaure Lösung des abgewogenen Ferrisalzes in eine ca. 300 *ccm* fassende Flasche mit eingeschliffenem 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 ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung. Sobald die Blaufärbung¹⁾ 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.

13. Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{H}_2\text{S}}{20} = \frac{34 \cdot 076}{20} = 1 \cdot 7038 \text{ g H}_2\text{S}.$$

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 tropfen-

¹⁾ Man setzt immer Stärke zu.

weise $\frac{1}{10}$ 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 benützen, um den Schwefel in löslichen Sulfiden zu bestimmen. Die Sulfide werden, wie auf Seite 260, 3 angegeben, durch Säure zersetzt, der entwickelte H_2S in eine gemessene Probe $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung geleitet und wie oben das nicht verbrauchte Jod zurücktitriert. Handelt es sich um die Bestimmung von Alkalisulfiden, so verdünnt man die Lösung derselben stark mit ausgekochtem Wasser, säuert schwach mit Essigsäure an, versetzt mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung im Überschuß und titriert das nicht verbrauchte Jod wie oben zurück.

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.

14. Bestimmung der arsenigen Säure.

Die Titration geschieht, wie bei der Titerstellung der $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung angegeben (vgl. Seite 500), also in alkalischer Lösung.³⁾

¹⁾ Die Ausscheidung des Schwefels als zusammenhängende Haut kann auch bei großen Mengen Schwefelwasserstoffs dadurch vermeiden, daß man die Jodlösung entsprechend mit luftfreiem Wasser verdünnt. O. Brunk (Z. 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 (vergl. Seite 260), so ist es vorteilhafter mit der $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung zu arbeiten, weil man sonst sehr große Flüssigkeitsmengen zur Absorption des Schwefelwasserstoffs 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. Vergl. O. Brunck, loc. cit.

³⁾ Für die Titration der arsenigen Säure in saurer Lösung vgl. Györy, Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1893), S. 415.

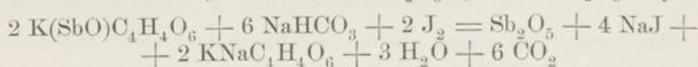
Bestimmung von Antimontrioxydverbindungen.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{40} = 7.21 \text{ g Sb}_2\text{O}_3 = \\ = \frac{\text{Sb}}{20} = 6.01 \text{ g. Sb.}$$

Die Titration wird genau wie bei der arsenigen Säure ausgeführt (vgl. S. 523), nur muß man der Lösung Seignettesalz zusetzen, damit keine Fällung von antimoniger Säure entsteht.

Beispiel: Bestimmung des Antimons im Brechweinstein ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$).

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 Sb_2O_3 glatt zu Sb_2O_5 oxydiert:



$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}{20} = \\ = \frac{332.390}{20} = 16.6195 \text{ g.}$$

Man löst 8.3098 g Brechweinstein zu 500 ccm, pipetiert 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:

$$x = \frac{1.66195 \cdot 25 \cdot t}{8.3098} = 5 \cdot t = \% \text{ Brechweinstein, und}$$

der Prozentgehalt des Salzes an Antimon ist $= 1.809 \cdot t = \% \text{ Antimon.}$

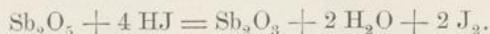
Liegt eine saure Lösung von Antimontrichlorid vor, so versetzt man sie mit Weinsäure, setzt hierauf einen Tropfen Phenolphthalein und hierauf Natronlauge bis zur Rotfärbung hinzu, entfärbt dann durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure, fügt für je 100 ccm 20 ccm Natriumbikarbonatlösung zu und titriert wie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

15. Bestimmung von Antimonpentoxydverbindungen nach A. Weller.¹⁾

Erhitzt man eine fünfwertige Antimonverbindung in Bunsens Apparat (Fig. 84, S. 509) mit Jodkalium und konzentrierter Salz-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 213, S. 264.

säure, so wird die Antimonsäure unter Abscheidung von Jod zu antimoniger Säure reduziert.

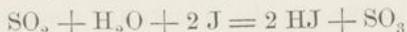


Das Jod destilliert über, wird in Jodkalium aufgefangen und mit $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert. Methode gut.

16. Bestimmung der schwefligen Säure.

$$1000 \text{ cm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{SO}_2}{20} = \frac{64 \cdot 06}{20} = 3 \cdot 203 \text{ g SO}_2.$$

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

J. Volhard⁴⁾ 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

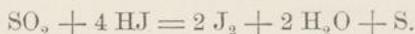
¹⁾ Zusatz von Magnesiumkarbonat und Natriumbikarbonat (Fordos und Gelis).

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.

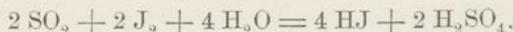
³⁾ Finkener-Rose: Quantitative Analyse, VI. Aufl., S. 937 (1871).

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 242, 94.

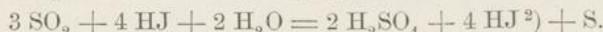
Schwefeldioxyds zu Schwefel ¹⁾ reduziert:



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 Raschig ³⁾ 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 Zufließenlassen von Jodlösung zu schwefliger Säure entstehenden Unregelmäßigkeiten auf einen Verlust an SO_2 durch Verdunstung zurück.

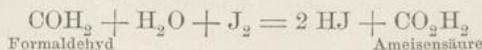
Richtige Resultate erhält man immer, wenn man die schweflige Säure, unter beständigem Umrühren, zu der Jodlösung bis zur Entfärbung fließen läßt.

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

17. Bestimmung des Formaldehyds (Formalin) nach G. Romijn.⁴⁾

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

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



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

¹⁾ Setzt man Jodlösung langsam zu einer nicht zu verdünnten SO_2 -Lösung, so tritt sehr bald eine deutliche Schwefelausscheidung auf.

²⁾ Der HJ wirkt nach Volhard hier katalytisch.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. (1904), S. 580.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 36 (1897), S. 19.

(= 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.

Reduktionsanalysen.

Bestimmung von Ferrieisen nach Fresenius.¹⁾

Nach den bisher beschriebenen Methoden mußte das Ferrieisen, bevor wir es bestimmen konnten, zu Ferroeisen reduziert werden. Nach der folgenden, zuerst von Penny und Wallace²⁾ 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 in Salzsäure löst, mit Kaliumchlorat oxydiert und den Chlorüberschuß 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

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

²⁾ Dingl. polyt. Journ. 149, S. 440.

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. 78, Seite 433 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 Erzes 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 = 0.14 *ccm* SnCl₂

50 *ccm* Ferrichloridlös. = 0.5 g Eisen entspr. = 30.20 *ccm* SnCl₂

$$1 \text{ ccm SnCl}_2 = \frac{0.5}{30.20} = 0.01656 \text{ g Eisen}$$

Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen nach der Titanmethode.

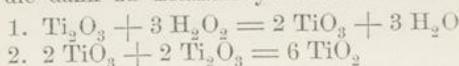
Zunächst titriert man das Ferroeisen mit Kaliumpermanganatlösung nach Zusatz von Mangansulfat (vgl. S. 473) und dann das Gesamteisen, wie oben beschrieben mit Titanchlorid.

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 Abblässung 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 Titors 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:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 &= \alpha t : x \\ 55.9 : 17.008 &= \alpha t : x \\ x &= \frac{17.008 \cdot \alpha t}{55.9} \text{ g. H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

und in Prozenten:

$$30.407 \cdot \alpha t = \% \text{ H}_2\text{O}_2.$$

Will man das Resultat in Volumprozent aktiven Sauerstoffs ausdrücken (vgl. S. 483), so hat man:

$$10013.86 \cdot \alpha t = \text{Vol. } \% \text{ Sauerstoff.}$$

Auch läßt sich nach Knecht und Hibbert die Perschwefelsäure²⁾ mittels Titanochlorid bestimmen. Man versetzt die Lösung

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

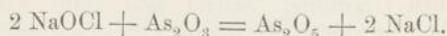
²⁾ Knecht und Hibbert, ebenda.

des Persulfats 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 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. $\text{As}_2\text{O}_3 = 3.545$ *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 werden Alkalihypochlorite und Chlorkalk analysiert, und zwar sind die Resultate zuverlässiger, als bei der auf Seite 515 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 Fällungsflüssigkeit wendet man eine Kochsalzlösung an.

Erfordernisse.

1. Eine empirische Normal Kochsalzlösung. 1000 *ccm* der Lösung sollen genau 5 *g* Silber entsprechen und sollten daher genau eine dieser Menge äquivalente Kochsalzmenge, also 2.710 *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.

Beide Kochsalzlösungen stellt man in Laboratorien, in denen häufig Silberbestimmungen vorgenommen werden, in größerer Menge dar und bewahrt sie in Standflaschen, ähnlich wie sie in Fig. 78, Seite 433, abgebildet sind, auf. Die Standflasche mit der Normal-