



Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Viertes Kapitel. Anwendung der partiellen Reduktionen und Oxydationen
zur Massanalyse.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84031](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-84031)

VIERTES KAPITEL.

Anwendung der partiellen Reduktionen und Oxydationen zur
Massanalyse.

Wenn beim experimentellen Unterrichte die Prinzipien der Massanalyse erörtert werden sollen, so kann es sich nur darum handeln, durch Vorführung einiger Probeversuche den Verlauf und die Ausführung der Operation zu zeigen. Es ist deshalb nicht nötig, mit genau abgewogenen Mengen zu arbeiten, obgleich es immerhin ratsam ist, Lösungen zu verwenden, welche annähernd dem Konzentrationsgrade entsprechen, den man bei der praktischen Ausführung der Analyse einzuhalten pflegt. In diesem Sinne sind die weiter unten zu machenden Angaben über die Gewichtsverhältnisse zu verstehen.

§ 229. Chamäleon gegen Oxalsäure und Eisenoxydul.

Eine Chamäleonbürette, weicher Eisendraht, Ammoniumeisensulfat, Oxalsäure, übermangansaures Kalium. Kupferchlorür, Kupfervitriol, Manganchlorür, Zinnchlorür, salpetersaures Kalium.

a) Titerstellung des Chamaleons. Man löse 0,5 g krystallisierte Oxalsäure in etwa 100 ccm destilliertem Wasser und füge einige Kubikcentimeter reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu, dann bereite man eine ziemlich verdünnte, doch noch stark gefärbte Lösung von übermangansaurem Kalium und fülle damit die Chamäleonbürette bis zum Nullpunkt an. Nun erwärme man die Oxalsäurelösung auf etwa 40° und setze aus der Bürette Chamäleonlösung hinzu. Im Anfang bleibt die rote Farbe eine Zeitlang bestehen und verschwindet erst nach einiger Zeit. Ist die Flüssigkeit konzentrierter und möglichst stark mit Schwefelsäure angesäuert, so geht die Entfärbung rascher von statten. Hierbei verwandelt sich zuerst die rote Farbe in Braunrot, dann in Hellbraun, Gelb, und geht zuletzt ins Farblose über. Bei erneuertem Zusatz von Chamäleon erfolgt, wie bereits oben § 220, S. 681, erwähnt, die Entfärbung immer rascher. Zuletzt setze man das Reagens nur tropfenweise zu, bis eine rosenrote Färbung stehen bleibt. Ist dies geschehen, so lese man an der Bürette die verbrauchten Kubikcentimeter des Chamaleons ab und stelle dadurch das Oxydationsvermögen (den Gehalt an disponiblem Sauerstoff) der Chamäleonlösung fest. Da 1 Mol. krystallisierte Oxalsäure ($C_2H_4O_2 + 2H_2O = 126$) 1 Atom Sauerstoff ($O = 16$) braucht, so findet man leicht den titrimetrischen Wert von 1 ccm Chamäleonlösung.

Die Titerstellung kann auch durch Eisen oder Eisenoxydulsalz bewirkt werden. Man wäge ein 0,28 g schweres Stück weichen Eisen draht (wie er zum Verbinden von Flaschen benutzt wird) ab und löse denselben in verdünnter Schwefelsäure auf, indem man ihn in einem kleinen Kochflächchen mit aufgesetztem, engem, offenem Glasrohre mit der Säure erhitzt, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat. Nach dem Abkühlen titriert man in dem Fläschchen selbst, indem man aus der Bürette so lange unter Umschütteln Chamäleon zufliessen lässt, bis die rote Farbe nicht mehr verschwindet. Die Berechnung des Titers erfolgt hier auf Grund der Thatsache, dass zwei Atome Fe, welche durch die Schwefelsäure bereits zu 2FeO oxydiert waren, noch ein Atom O zur höheren Oxydation brauchen, also $112\text{Fe}:16\text{O}$. Hieraus berechnet sich der Gehalt von 1 ccm Chamäleonlösung an disponiblem Sauerstoff.

Endlich lässt sich auch Ammoniumferrosulfat (welches in verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahrt werden kann) zur Titerstellung benutzen. Das Salz hat die Formel $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 392$ und braucht zur Oxydation $\frac{1}{2}$ Atom O = 8. Der Titer des Chamäleons berechnet sich also nach dem Verhältnis 392:8.

Waren die zur Titerstellung angewendeten Substanzen rein, so muss man bei allen drei Versuchen das gleiche Resultat erhalten.

b) Titrierung mittels Chamäleon. Nachdem in der unter a) angegebenen Weise der Titer der Chamäleonlösung genau bestimmt ist, kann man zur Titrierung eines Salzes oder überhaupt einer Substanz schreiten, welche in saurer Lösung durch übermangansaures Kalium oxydierbar ist. Hierher gehören unter anderem: die Oxydulsalze und Chlorüre des Eisens, Kupfers, Mangans und Zinns, sowie die schweflige Säure in ihren Salzen. Man löse eine abgewogene Menge der betreffenden Substanzen in Wasser, säure mit verdünnter Schwefelsäure an und titriere in der unter a) beschriebenen Weise, wonach sich dann aus dem bekannten Gehalte der Chamäleonlösung an disponiblem Sauerstoff und aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter leicht die Menge der untersuchten Substanz berechnen lässt.

Aber auch höhere Oxyde oder Chloride der genannten Metalle können mit Chamäleon titriert werden, wenn man sie zuvor durch ein geeignetes Reduktionsmittel in die niederen Oxyde umwandelt. Man versetze z. B. eine Lösung Eisenchlorid mit etwas Salzsäure und granuliertem Zink in einem Gefäß, welches in geeigneter Weise zu verschließen ist, damit der atmosphärische Sauerstoff nicht störend einwirke. Nach vollendeter Reduktion titriere man in gewöhnlicher Weise. Bei Kupferoxydsalzen kann man in folgender Weise verfahren. Das Salz wird in Wasser gelöst, mit überschüssiger Traubenzuckerlösung und Kali-

lange versetzt und erhitzt, bis alles Oxyd zu pulverförmigem roten Oxydul reduziert ist (S. 672, § 207). Man dekantiere, wasche aus, setze Eisenchlorid und Salzsäure zu, wodurch eine entsprechende Menge des Chlorids zu Chlorür reduziert wird, und titriere nunmehr das Eisen mit Chamäleon. Die verbrauchten Kubikcentimeter von letzterem werden auf Kupfersalz umgerechnet.

Diese indirekte Methode lässt sich auch noch in anderer Weise zur Bestimmung niederer Oxyde oder Chloride benutzen, welche für sich weniger gut mit Chamäleon titriert werden können, z. B. Zinnchlorür. Man löst zu diesem Zwecke eine bekannte Menge, z. B. 0,5 g reinen Eisendraht in Salzsäure unter Zusatz von genügenden Mengen Salpetersäure, um alles Eisen in Chlorid zu verwandeln, dampft im Wasserbade zur Entfernung der freien Salpetersäure ein, verdünnt unter abermaligem Zusatz von Salzsäure mit Wasser und setzt eine abgewogene Menge des zu titrierenden Zinnchlorürs hinzu, welches unter Reduktion einer entsprechenden Menge Eisenchlorid in Zinnchlorid übergeht. (Die Menge des ersten muss selbstverständlich im Vergleiche mit der des Zinnchlorürs eine überschüssige sein.) Nun kann man mit Chamäleon das reduzierte Eisen titrieren und daraus leicht das Zinn berechnen.

Auf ähnliche Weise lässt sich auch die Salpetersäure mit Chamäleonlösung titrieren, wenn man sie zuvor durch Eisenvitriol reduziert. Eine bekannte Menge von reinem Eisenvitriol oder Ammoniumeisensulfat wird in einem Körbchen unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln, um den oxydierenden Einfluss der Luft abzuhalten, zuerst mit Schwefelsäure und dann mit der Substanz, in welcher die Salpetersäure bestimmt werden soll, z. B. Kaliumnitrat, versetzt und gekocht. Das Eisensalz muss ausreichend sein, um alle Salpetersäure vollständig zu reduzieren. Man lässt dann Chamäleon bis zur bleibenden Rotfärbung zufliessen und subtrahiert die verbrauchten Kubikcentimeter von derjenigen Menge, welche nötig gewesen wäre, um das Eisensalz ohne Zusatz des Nitrats zu oxydieren. Die Differenz entspricht der Menge des letzteren.

Endlich sei durch ein Beispiel gezeigt, in welcher Weise auch Oxyde, die sich gegen Chamäleon ganz indifferent verhalten, damit titriert werden können, wenn sie nur mit einer der titrimetrischen Substanzen, z. B. mit Oxalsäure, bestimmte Verbindungen eingehen, in welchem Falle man dann letztere titriert. Hat man in einer Lösung, welche Kalk und außerdem kein anderes durch Oxalsäure fällbares Oxyd enthält, den ersten zu bestimmen, so neutralisiert man sie, falls sie freie Salzsäure oder Salpetersäure enthält, mit Ammoniak, säuert durch etwas Essigsäure an und fällt den Kalk durch überschüssige Oxalsäure, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wäscht ihn mit Wasser gehörig aus und

spritz ihn dann in noch feuchtem Zustande durch das durchgestoßene Filter in das Becherglas, während man ersteres mit verdünnter Salzsäure nachwäscht, wodurch zugleich der Niederschlag wieder gelöst wird. Die auf ein angemessenes Volum gebrachte, freie Oxalsäure enthaltende Lösung wird nun mit Chamäleon titriert und aus der verbrauchten Flüssigkeitsmenge der Kalk berechnet. In derselben Weise läßt sich das Bleioxyd bestimmen.

§ 230. Jod gegen unterschweflighaures Natrium.

Jod, Jodkalium, Stärkelösung, unterschweflighaures Natrium, Braunstein, Salzsäure. Eine kleine tubulierte Retorte (2) mit Vorlage.

Eine Lösung von unterschweflighaurem Natrium absorbiert freies Jod, indem die Säure dadurch zu Tetrathionsäure oxydiert wird. Da das Jod mit Stärkelösung eine intensiv blaue Färbung giebt und diese sofort verschwindet, sobald alles freie Jod verbraucht ist, so eignet sich die Reaktion vorteilhaft zu gewissen massanalytischen Bestimmungen.

a) Titerstellung der Lösungen. Das Jod wendet man am besten in seiner Lösung in Jodkalium an. Etwa 6 g Jod bringe man in eine Flasche von 500 ccm Inhalt, welche 10 g reines (jodsäurefreies) Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst enthält. Nachdem durch öfteres Umschütteln die Lösung des Jods bewirkt ist, fülle man die Flasche mit destilliertem Wasser voll. Berührung mit Kautschuk oder Kork ist zu vermeiden. Dann stelle man eine andere Lösung von unterschweflighaurem Natrium her, indem man 12 g des Salzes ebenfalls in 500 ccm Wasser löst; beide Flüssigkeiten müssen aufeinander eingestellt werden. Zu diesem Zwecke bringe man mittels einer Pipette 10 ccm der letzteren in ein Becherglas und setze etwas Stärkelösung (1 Teil Stärke in 100 Teilen heißem Wasser gelöst) hinzu. Nun lasse man aus einer Fußbürette (ohne Kautschuk) unter Umrühren Jodlösung einfließen, deren Farbe vollständig verschwindet, bis durch den letzten Tropfen bleibende Blaufärbung bewirkt wird. Hieraus ergiebt sich die Menge freies Jod, welche für eine gewisse Menge unterschweflighaures Natrium verbraucht wird. Die Titerstellung kann auch in umgekehrter Weise erfolgen, indem man 10 ccm Jodlösung durch Stärke blau färbt und dann mit unterschweflighaurem Natrium bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Im letzteren Falle bedient man sich einer gewöhnlichen Quetschhahnbürette.

b) Bestimmung von freiem Chlor und von höheren Oxyden, welche mit Salzsäure Chlor entwickeln. Das Verhalten des unterschweflighauren Natriums zu Jod gewinnt besonders dadurch ein Interesse, daß es auch zur Bestimmung des freien Chlors dienen kann, da letzteres

in einer Lösung von Jodkalium freies Jod abscheidet, welches nun mit unterschwefligsaurem Natrium gemessen werden kann. Um die Ausführung einer solchen Prüfung zu zeigen, bringe man in eine kleine Retorte etwas Braunstein, übergieße denselben mit verdünnter Salzsäure und tauche den Hals der Retorte in eine Vorlage, welche eine Lösung von reinem Jodkalium enthält. Die Menge des Salzes muß groß genug sein, um alles freie Chlor, welches sie aufzunehmen bestimmt ist, zu absorbieren und alles dadurch abgeschiedene Jod in Lösung zu erhalten. Man erwärme nun die Retorte durch Unterstellen einer kleinen Lampe, bis die Chlorentwickelung beendigt ist. Dann gieße man die Flüssigkeit aus der Vorlage in ein Becherglas, spüle mit etwas destilliertem Wasser nach, farbe mit Stärkelösung blau und titriere mit unterschwefligsaurem Natrium.

§ 231. Jod gegen arsenige Säure.

Arsenige Säure, reines kohlensaures Natrium, eine Jodlösung in Jodkalium, Eau de Javelle, Chlorkalk, Jodkaliumstärkepapier.

a) Titerstellung. Wenn arsenige Säure in überschüssigem kohlensauren Natrium aufgelöst wird, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Jodstärke entfärbt, indem sich Jodnatrium und arsensaures Natrium bilden. Beide Lösungen lassen sich also titrimetrisch aufeinander stellen. Die Jodlösung bereite man nach der im § 230 angegebenen Weise. Zur Herstellung der anderen Lösung bringe man 1,5 g arsenige Säure in einen Kolben von 500 ccm Inhalt, füge 6 g krystallisiertes reines kohlensaures Natrium und 100 ccm Wasser hinzu und erhitze die Flüssigkeit bis zum Sieden. Nachdem ein Teil der Säure unter Entwicklung von Kohlensäure gelöst worden ist, setze man nochmals 6 g krystallisiertes kohlensaures Natrium hinzu und kochte bis zur vollständigen Lösung, wobei man das verdampfende Wasser wieder ersetzt. Hierauf fülle man den Kolben mit kaltem, destilliertem Wasser voll und filtriere. Beide Lösungen werden aufeinander eingestellt, indem man 10 ccm der Arsenlösung in ein Becherglas giebt, mit etwas Stärkelösung versetzt und so lange aus der Bürette Jodlösung in dünnem Strahl einfließen läßt, bis die Blaufärbung der Stärke nicht mehr verschwindet.

b) Chlorimetrie. Die Bedeutung dieser Reaktion muß namentlich in ihrer Benutzung zur Bestimmung des disponiblen Chlors in Bleichsalzen erblickt werden. Die arsenige Säure wird nämlich auch durch unterchlorige Säure vollständig in Arsensäure umgewandelt, wobei das disponibile Chlor bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium in Chlor-natrium übergeht. Wird demnach ein Bleichsalz (unterchlorigsaures Natrium oder Chlorkalk) mit einer überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natrium versetzt, so wird ein entsprechender Anteil der arsenigen

Säure oxydiert, und wenn man die Arsenlösung zuvor abgemessen hatte und nachher den verbleibenden Rest der arsenigen Säure mit Jodlösung titriert, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge der durch das Chlor oxydierten Substanz und hieraus der Gehalt des Bleichsalzes an disponiblem Chlor.

Man bringe in ein Becherglas etwas Eau de Javelle und lasse aus der Bürette so viel Arsenlösung zuffliessen, dass die unterchlorige Säure dadurch vollständig zerstört ist. Da beide Flüssigkeiten farblos sind, und auch die Reaktion nicht direkt wahrgenommen werden kann, so überzeugt man sich von dem Vorhandensein überschüssiger Arsenlösung dadurch, dass man einen Streifen Jodkaliumstärkepapier [nach § 227a, a) bereitet] von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe, den man in die Flüssigkeit getaucht hat, betupft. Solange noch unzersetzte Unterchlorigsäure vorhanden ist, wird das Papier durch das Betupfen blau gefärbt, indem die unterchlorige Säure aus dem Jodkalium Jod frei macht. Man muss also mit dem Zusatz so lange fortfahren, bis keine Blaufärbung mehr erfolgt. Dann lässt man noch einige Kubikcentimeter der Lösung nachfließen und merkt den Stand in der Bürette. Hierauf setzt man etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit Jodlösung bis zum Auftreten einer bleibenden Blaufärbung. Da man weiß, wieviel Jodlösung zur Oxydation der Arsenlösung notwendig gewesen wäre, so erhält man durch Subtraktion der wirklich verbrauchten Menge von jener die dem Bleichsalz entsprechende Quantität.

Soll Chlorkalk in dieser Weise geprüft werden, so verreibt man eine abgewogene Menge desselben in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem homogenen Brei und stellt dann unter allmählichem Zusatz neuer Wassermengen eine dünne milchige Flüssigkeit her, welche man, nachdem man sie vorsichtig in ein Becherglas gebracht hat, in derselben Weise behandelt.