

Dritter Abschnitt.

Oxydations- und Reductionsanalysen.

Erstes Capitel.

Allgemeines.

Die Oxydations- und Reductionsanalysen bilden einen sehr wichtigen Theil der Maassanalysen, indem dadurch eine Menge von Stoffen quantitativ mit einer Leichtigkeit und Genauigkeit analysirt werden können, wovon die Gewichtsanalyse keine Beispiele hat. Die Erscheinungen der vollendeten Oxydation sind im Allgemeinen so leicht zu erkennen, dass man in den meisten Fällen nicht über einen Tropfen der zuzusetzenden Flüssigkeit im Ungewissen ist. Sauerstoff aufnehmende Stoffe werden direct durch ein Oxydationsmittel von bekannter Zusammensetzung bis zur völligen Oxydation titirt; Sauerstoff abgebende Körper werden erst durch eine bestimmte, aber überschüssige Menge eines reducirenden Körpers reducirt und dann der überschüssige Theil des Reductionsmittels durch Zusetzen des titrirten Oxydationsmittels bestimmt.

Durch die Bemühungen ausgezeichneter Forscher sind unsere Mittel in diesem Felde zu einer bedeutenden Summe angewachsen, und da mehrere der angewandten Mittel sich auf viele Stoffe in gleicher Art anwenden lassen, so entstehen durch Combination eine solche Menge von Analysen und Methoden, dass unser Reichthum fast verwirrend ist. Allein die Methoden sind nicht alle gleich gut und nicht alle gut. Wir haben also bei der systematischen Behandlung dieses Gegenstandes durchaus nicht alle einmal vorgeschlagenen und angewendeten Mittel in historischer Vollständigkeit mitzutheilen, sondern nur die nach allen Erfahrungen besten Methoden voranzustellen, und die minder guten, in einzelnen Fällen immer noch brauchbaren, gelegentlich zu erwähnen. Zunächst müssen wir die angewendeten Oxydations- und Reductionsmittel einzeln und in ihrer Verbindung kennen lernen und darunter eine passende Auswahl treffen.

Als Oxydationsmittel sind angewendet worden: 1) das übermangansaure Kali (*Chamaeleon minerale*), der Kürze wegen in diesem Werke immer Chamäleon genannt, 2) das Chlor, 3) die Jodlösung, 4) das saure chromsaure Kali, und als Reductionsmittel werden angewendet: 1) schweflige Säure, 2) Zinnchlorür, 3) Eisenoxydulsalze, 4) Klee säure, 5) arsenige Säure, 6) arsenigsaures Natron, 7) gelbes Cyaneisenkalium, 8) metallisches Zink.

Diese Stoffe sind nicht alle gleich an Werth, und wir müssen erst die Eigenschaften kennen lernen, welche den Werth derselben bedingen. Die vorzüglichsten Eigenschaften sind: 1) leichte Darstellbarkeit in chemischer Reinheit, 2) Haltbarkeit in verdünnter Lösung, bei den Reductionsmitteln insbesondere ihre Unempfindlichkeit gegen freien atmosphärischen Sauerstoff, 3) die Deutlichkeit der Erscheinung, welche das Ende der Operation anzeigt, 4) fester, nicht flüchtiger oder hygroskopischer Zustand.

Fassen wir nun die erwähnten Stoffe auf den Besitz dieser Eigenschaften näher ins Auge, so entspricht unter den Oxydationsmitteln das saure chromsaure Kali allen Bedingungen. Es ist leicht chemisch rein darzustellen, unveränderlich in Auflösung, giebt die blaue Jodstärke reaction mit Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und ist ein fester, nicht hygroskopischer Körper, welcher sich mit grosser Schärfe abwägen lässt. Einige bisher unerklärte kleine Anomalien schwächen dieses Lob etwas.

Zunächst käme die Jodlösung in Jodkalium. Das Jod lässt sich leicht rein darstellen, ist haltbar in Lösung und giebt die Jodreaction selbstredend sehr gut; allein das Jod lässt sich viel weniger gut abwägen, weil es flüchtig ist und sein Dampf die stählernen Theile der Wage angreift. Man kann jedoch diesen letzteren Uebelstand durch passendes Verfahren unschädlich machen.

Darauf käme das übermangansaure Kali; es lässt sich nicht leicht rein darstellen und ist nicht ganz haltbar in Lösung. Es giebt ausser der Jodreaction durch seine eigene höchst intensive Färbung ein sehr sicheres Zeichen der Beendigung der Operation. Das Chamäleon ist jedoch trotz dieser Mängel ein höchst werthvoller Stoff, weil es nämlich eine hohe oxydirende Kraft besitzt und deshalb einem der wenigen an der Luft haltbaren Reductionsmitteln entgegengesetzt werden kann: ich meine die Klee säure. Keines der anderen Oxydationsmittel oxydirt bei gewöhnlicher Temperatur schnell die Klee säure; das Chamäleon thut es aber leicht, und das Ende der Operation wird durch das Auftreten seiner sehr erkennbaren schönen rothen Farbe angezeigt.

Die wässrige Lösung des Chlors entspricht den wenigsten Bedingungen. Das Chlorwasser hat niemals einen bestimmten Gehalt; das Chlor ist flüchtig als Gas und wird durch das Licht auf Kosten des Wassers in Salzsäure verwandelt. Auch kann es wegen seines Angriffs auf Stärke nicht direct zur Hervorrufung der Jodstärke reaction benutzt

werden. Es wird deshalb gar nicht mehr angewendet. Demnach steht unter den Oxydationsmitteln das saure chromsaure Kali oben an; ihm folgt die Jodlösung, und zu besonderen Anwendungen das Chamäleon.

Von den Reductionsmitteln entspricht der Bedingung der leichten Reindarstellung, Abwägbarkeit und Haltbarkeit in Lösung die Klee-säure, die arsenige Säure, das arsenigsaure Natron und das gelbe Cyaneisenkalium. Das metallische Zink wird nie nach Gewicht oder Maass, sondern im Ueberschuss angewendet und fällt aus unserer Betrachtung weg. Da die schönste und sichtbarste Erscheinung bei Oxydationsanalysen das Hervorrufen der blauen Farbe der Jodstärke ist, so müssen die Reductionsmittel auch hierauf angesehen werden. Dass aber diese Reaction eintreten könne, ist es nothwendig, dass das Reductionsmittel im Stande sei, die blaue Jodstärke zu zerstören, damit erst, wenn das Reductionsmittel ganz oxydirt ist, diese Reaction eintrete. Von den erwähnten haltbaren Stoffen hat nur das arsenigsaure Natron diese Eigenschaft und zwar in stark alkalischer Lösung. Da aber die meisten damit zu prüfenden Stoffe, wie Metalloxyde, nur in saurer Lösung existiren können, so können wir von diesem Körper in den genannten Fällen keinen Gebrauch machen. Die arsenige Säure, Klee-säure und das Blutlaugensalz entfärben die Jodstärke nicht. Wir müssen deshalb von den haltbaren und rein darstellbaren Stoffen auf die noch übrigen übergehen und finden hier die schweflige Säure, das Zinnchlorür und die Eisenoxydulsalze. Die Eisenoxydulsalze zersetzen die Jodstärke nicht, scheiden also zunächst aus, und es bleiben schweflige Säure und Zinnchlorür, welche gleich gut die Jodstärke entfärben. Die schweflige Säure ist flüchtig, ungleich oxydabler als das Zinnchlorür und kann nur in sehr bedeutender Verdünnung mit Zuverlässigkeit angewendet werden. Es ist demnach unter den Reductionsmitteln dem Zinnchlorür der erste Preis zuzuerkennen.

Die Combination von doppelt chromsaurem Kali und Zinnchlorür, welche in den meisten Fällen anwendbar ist, rührt von Dr. Aug. Streng in Clausthal her.

Die Combination von schwefliger Säure und Jodlösung rührt von Bunsen her; er hat den Ruhm, zuerst die Möglichkeit einer sehr hohen Genauigkeit dargethan und Dr. Streng auf seine verbesserte Methode geführt zu haben.

Die Combination von arsenigsaurem Natron und Jodlösung bei alkalischen Flüssigkeiten, Chlorkalk, Chlornatron, reinem Chlor und Jod ist von mir hinzugefügt worden.

Der Verlauf dieses Abschnittes wird nun zeigen, wie in einzelnen Fällen die eine oder die andere Methode den Vorzug verdient.