

II.

Robert Bunsen.

Schweflige Säure gegen Jodlösung.

Sechszwanzigstes Capitel.

Geschichte und Wesen der Methode.

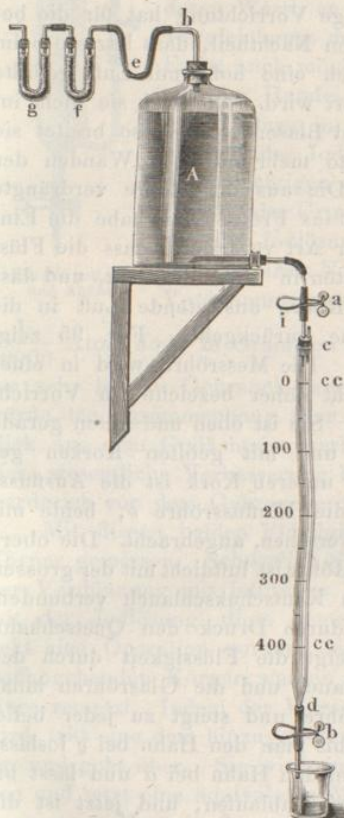
Eine in der Geschichte der Maassanalyse wahrhaft Epoche machende Arbeit ist von Bunsen im Jahre 1853 *) publicirt worden. Es ist hier niederzulegen, dass die späteren Bearbeiter dieses Zweiges der Wissenschaft, wie Streng und der Verfasser dieses Lehrbuchs, auf Bunsen's Schultern stehen. Die Methode ist man Bunsen ganz schuldig und die Verbesserungen betreffen nur die Wahl anderer Körper, wodurch die Arbeit leichter und sicherer wird, was in praktischen Dingen von Bedeutung ist.

Bunsen wies zunächst nach, dass die Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Jodlösung wesentlich von der Verdünnung der schwefligen Säure abhängt. Die von Dupasquier zuerst empfohlene Anwendung der Jodstärkereaction wird ohne Beachtung dieses Umstandes ganz illusorisch. Denn so wie sich einerseits schweflige Säure und Jod in Schwefelsäure und Jodwasserstoff umsetzen, so können bei grösserer Concentration Schwefelsäure und Jodwasserstoff in schweflige Säure und freies Jod zerfallen. Dass nun die letzte Zersetzung gar nicht, die erste aber in ihrem ganzen Umfange stattfindet, kann nur durch eine sehr starke Verdünnung bewirkt werden. Bei allen dazwischen liegenden Verdünnungen findet die eine Zersetzung nur bis zu einem gewissen Grade statt. Es wurde nun durch Versuche festgestellt, dass die Resultate ganz constant und richtig werden, wenn der Gehalt an was-

*) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 86., S. 265.

serfreier schwefliger Säure vier- bis fünfhundertstel Gewichtsprocent nicht übersteigt. Ist der Säuregehalt grösser, so giebt die Methode je nach dem schnelleren Eingiessen, dem vollständigeren Umschütteln während des Mischens nicht mehr unter einander übereinstimmende Resultate. Die schweflige Säure muss in der nöthigen Verdünnung in sehr grossen Massen vorrätig gehalten werden, weil man so grosse Mengen derselben zu einer Arbeit gebraucht. Zweckmässig wird sie, nach Fresenius, in der folgenden Art bereitet und aufbewahrt. Man nehme

Fig. 94.



Fresenius' Aufbewahrung der schwefligen Säure.

Längenschnitt in den Kork lässt die Luft heraus. Das Ausflussröhrchen bei c ist etwas umgebogen, damit die schweflige Säure nicht platsche, sondern an der Röhre herabrinne. Die Messröhre ist nur von 50 zu 50 CC. graduirt, was man in der Art ausführt, dass man die bis an eine Marke mit destillirtem Wasser gefüllte Röhre mittelst des unten angebrachten Quetschhahns d b in eine benetzte auf Ausguss graduirte Mess-

eine möglichst grosse Flasche von ungefähr 10 Titre Inhalt, fülle sie fast mit Wasser voll, wozu auch Brunnenwasser, wenn es einmal gekocht worden ist, genommen werden kann, und füge 70 bis 80 CC. einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure hinzu, schüttele tüchtig um und stelle die Flasche auf einen erhöhten festen Standort (Figur 94). Man verbindet die Röhre h mittelst eines vulcanisirten Kautschukrohres e mit den Röhren f und g, von welchen die Röhre g Phosphorstückchen in Asbest, die Röhre f Kalihydrat enthält. Die eintretende Luft wird dadurch ihres Sauerstoffs beraubt, und die etwa verflüchtigte phosphorige Säure oder ozonisirte Luft vom Kalihydrat zurückgehalten.

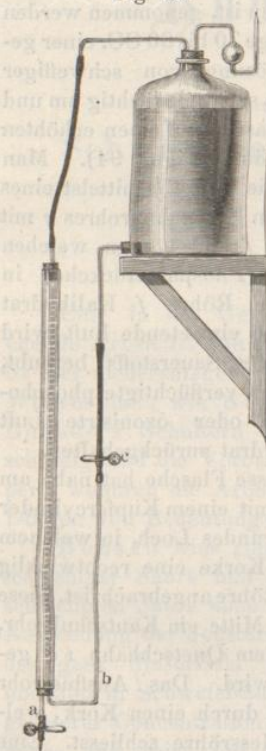
Die grosse Flasche hat nahe am Boden ein mit einem Kupfercylinder gebohrtes rundes Loch, in welchem mit einem Kork eine rechtwinklig gebogene Röhre angebracht ist. Diese hat in der Mitte ein Kautschukrohr, was mit dem Quetschhahn i a geschlossen wird. Das Ausflussrohr geht bei c durch einen Kork, welcher die Messröhre schliesst. Eine dünne Glasröhre oder ein seitlicher

röhre von 50 CC. Inhalt allmählig ausfliessen lässt und nach jeden 50 CC. einen Bleistiftstrich auf einen angeklebten Papierstreifen macht. Sämmtliche Striche trägt man nachher, wenn die Röhre horizontal in einem Lager liegt, mit dem Schreibdiamant auf das Glas selbst über. Die Messröhre ist unveränderlich in einem passenden Gestelle getragen und bleibt immer in der gezeichneten Verbindung mit der Flasche.

Die Abmessung der schwefligen Säure erhellet von selbst. Die Ausflussröhren dürfen nicht zu enge sein, weil sonst zu viel Zeit nutzlos verloren geht.

Diese im Ganzen sehr zweckmässige Vorrichtung hat für die besondere Natur der schwefligen Säure den Nachtheil, dass letztere beim

Fig. 95.



Des Verfassers Aufbewahrung von
Maassflüssigkeiten.

Einlaufen durch eine hohe mit Luft gefüllte Röhre verändert wird. Obgleich sie nicht im Strahl fällt und Blasen schlägt, so breitet sie sich doch desto mehr auf den Wänden der Röhre aus. Die aus der Röhre verdrängte Luft entweicht ins Freie. Ich habe die Einrichtung in der Art verändert, dass die Flüssigkeit von unten in die Röhre tritt, und dass die aus der Röhre austretende Luft in die grosse Flasche zurückgeht. Fig. 95 zeigt dies deutlich. Die Messröhre wird in einer beliebigen nicht näher bezeichneten Vorrichtung getragen. Sie ist oben und unten gerade abgeschnitten und mit geölten Korken geschlossen. Im unteren Kork ist die Ausflussröhre *a* und die Einflussröhre *b*, beide mit Quetschhahn versehen, angebracht. Die obere Oeffnung der Röhre ist luftdicht mit der grossen Flasche durch Kautschukschlauch verbunden. Oeffnet man durch Druck den Quetschhahn bei *c*, so steigt die Flüssigkeit durch den Kautschukschlauch und die Glasröhren hinab in die Messröhre und steigt zu jeder beliebigen Höhe, bis man den Hahn bei *c* loslässt. Man öffnet nun den Hahn bei *a* und lässt bis an den Nullstrich ablaufen, und jetzt ist die Bürette zum Gebrauch bereit. Im Kork der

grossen Flasche ist neben der Lufröhre, welche zur Bürette führt, noch eine ventilartig wirkende Kugelhöhre angebracht, welche Luft einlässt, wenn die Bürette geleert wird. An diese Kugelhöhre könnte man noch die Fresenius'sche Phosphorröhre anbringen und alsdann wohl mit grosser Sicherheit eine ganze Flasche mit gleichbleibendem Titre ausgebrauchen.

Ueberhaupt eignet sich diese Vorrichtung sehr passend zu allen

Arbeiten, welche sich häufig und immer in derselben Art wiederholen, wie bei der Silberanalyse in Münzen, bei der Sodaanalyse in Sodafabriken, und man könnte dem unteren Ende der Bürette die in Fig. 96 gegebene Form geben, wo der Kork wegfällt und eine angeschmolzene Glasröhre den Zufluss gestattet. Diese dünne Röhre

Fig. 96. bleibt immer gefüllt, und nimmt deshalb an der Theilung der Bürette keinen Antheil, wie sie es in der Gay-Lussac'schen Bürette thut.



Bürette mit Zu- und Abfluss.

Als Jodlösung nimmt Bunsen eine beliebig starke, deren Werth er durch eine Gewichtsanalyse oder durch Vergleichung mit saurem chromsauren Kali bestimmt. Es ist auch möglich, chemisch reines Jod, welches man jetzt im Handel hat, abzuwägen und mit Sorgfalt gegen Verluste in Jodkalium zu lösen. Das hohe Atomgewicht des Jods und die Schärfe, womit es bestimmt ist, berechtigen zu der Annahme, die so gewogene Jodmenge als Urmaass aufzustellen. Noch leichter kann man die Jodlösung, wenn ihre Stärke unbekannt ist, mit arsenigsaurem Natron bestimmen und ihr nun eine solche Verdünnung geben, dass sie in jedem Cubikcentimeter

$\frac{1}{10000}$ Atom Jod, in Grammen ausgedrückt, enthalte. Es würde dann der sehr lästige Gebrauch langer Formeln ganz wegfallen und man würde den Zusammenhang aller Zahlen und Thatsachen keiner Augenblick aus dem Gedächtniss verlieren. Unter der Annahme, dass man diese wesentliche Verbesserung leicht bei der Methode einführen könne, werde ich von dem Gebrauche der Formeln ganz absehen.

Mit diesen beiden Flüssigkeiten werden nun die mannigfaltigsten Körper gemessen. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, nach vorheriger Verdünnung mit luftfreiem Wasser und Zinnchlorür, können direct mit der Jodlösung allein gemessen werden; allen anderen Analysen geht eine Operation voraus, deren Schema folgendes ist. Die sauerstoffabgebenden Körper werden durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Indem der Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser oxydirt wird, tritt eine dem hinzugetretenen Sauerstoff äquivalente Menge Chlor aus und geht über. Sie wird in einer Lösung von Jodkalium aufgefangen und setzt eine äquivalente Menge Jod in Freiheit. Dieses wird mit gemessenen Mengen der schwefligen Säure entfärbt, indem sich Schwefelsäure und Jodwasserstoff bildet. Der Ueberschuss der schwefligen Säure wird nach Zusatz von Stärkelösung mit der Jodlösung gemessen. Man erfährt direct die Menge der überschüssigen schwefligen Säure und indirect die Menge der vom Jod oxydirten schwefligen Säure. Da das Verhältniss derselben zur Jodlösung bekannt ist, so erfährt man daraus die Menge der dem abgegebenen Sauerstoff entsprechenden Jodlösung, und diese ist es eigentlich, womit gemessen wird.

Bunsen hat die Methode auf die folgenden Substanzen angewendet.

1) Jod. Die gewogene Jodprobe wird in Jodkalium gelöst und mit schwefliger Säure entfärbt, dann Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titirt. Hier wird Jod mit Jod gemessen und das Resultat muss so genau sein, als der Gehalt der Probenflüssigkeit zuverlässig ermittelt ist.

2) Chlor. Chlor zersetzt Jodkaliumlösung und macht sein Aequivalent Jod frei. Dies wird mit SO_2 entfärbt und der Ueberschuss der SO_2 mit Jodlösung zurückgemessen. Hierbei hat Bunsen eine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Chlor ausgeführt, welche ausgezeichnet mit dem auf anderem Wege festgestellten stimmt.

3) Brom wird wie Chlor bestimmt.

4) Chlor und Jod zusammen. Das Jod wird mit Chlorpalladium bestimmt und das Ganze noch einmal mit etwas Jodkalium gemischt, dann mit SO_2 und Jodlösung vollendet.

5) Chlorigsaure und unterchlorigsaure Salze werden mit Jodkalium gemischt, durch Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Jod mit SO_2 entfärbt und in bekannter Art gemessen.

6) Schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff nach gehöriger Verdünnung mit luftfreiem Wasser direct mit Jodlösung.

7) Chromsaure Salze. Dieselben werden mit rauchender Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen, dann das Jod wie früher bestimmt. Die bestimmte Zusammensetzung des chromsauren Kalis giebt ein Mittel an die Hand, den Jodgehalt der Probenflüssigkeit genau zu bestimmen. Eine gewogene Menge chromsaures Kali entwickelt eine bestimmte und bekannte Menge Chlor, und dies im Jodkalium eine ebenso bekannte Menge Jod. Mit dieser vergleicht man die vorhandene Jodlösung mittelst der schwefligen Säure. Doppelt chromsaure Salze entwickeln 3 Atom Chlor, resp. Jod.

8) Chlorsaure Salze. Auch diese werden mit rauchender Salzsäure zersetzt, die entwickelten 6 Atome Chlor in Jodkalium verdichtet und verfahren wie oben.

9) Die Hyperoxyde von Blei, Mangan, Nickel und Kobalt entwickeln mit rauchender Salzsäure Chlor, welches in derselben Art, wie früher, bestimmt wird.

10) Jodsäure, Vanadsäure, Selensäure, Mangansäure, Eisensäure, Ozon werden anheim gegeben, in derselben Art durch Destillation mit rauchender Salzsäure zu behandeln.

11) Ceroxyd und Lanthan können geschieden werden, wenn man die beiden Oxyde gemeinschaftlich als oxalsaure Salze fällt, in concentrirter Schwefelsäure löst und mit Kalihydrat fällt. Die erhaltenen Oxydulhydrate werden in Aetzkalklösung suspendirt, mit einem Strome Chlorgas behandelt und sorgfältig ausgewaschen. Der Niederschlag enthält das Cer als Oxyduloxyd, und dies entwickelt beim Kochen mit rauchender Salzsäure 1 Atom Chlor, was in der bekannten Art bestimmt wird.

12) Endlich hat *Bunsen* noch eine Eisenanalyse daran geknüpft, welche sich allerdings auf einem Umwege bewegt. Wenn man eine gewogene Menge saures chromsaures Kali mit Salzsäure destillirt, so entweicht eine bekannte Menge Chlor. Ist Eisen als Oxydul oder Chlorür vorhanden, so hält dasselbe einen ihm entsprechenden Antheil Chlor zurück und das entweichende ist vermindert. Das an dem übergehenden Chlor, welches in derselben Art wie überall bestimmt wird, bis zum Betrage des dem chromsauren Kali entsprechenden fehlende Chlor ist das Maass des Eisenoxyduls.

13) In gleicher Art hält auch arsenige Säure Chlor zurück und wird ebenso wie Eisenoxydul aus dem fehlenden Chlor bestimmt.

Betrachten wir diese grosse Reihe von Stoffen, welche sämmtlich demselben Verfahren unterworfen und bestimmt werden und denen man unstreitig noch viele andere anschliessen könnte, so muss man die grosse Verbindlichkeit anerkennen, welche die Wissenschaft *Bunsen* für diese Arbeit schuldig ist. Dass man bei sorgfältiger Arbeit vortreffliche Resultate erhalten könne, hat *Bunsen* durch seine Musteranalysen bewiesen. Gleichwohl ist die Analyse von allen Oxydations- und Reductionsanalysen die umständlichste und schwierigste, und sie eignet sich nur für chemische Laboratorien, aber nicht für Fabrikanten. Die Einwendungen gegen dieselbe sind folgende: Die ungemein grosse Verdünnung der schwefligen Säure nöthigt mit sehr kleinen Mengen Substanz oder mit übermässig grossen Mengen Flüssigkeit zu arbeiten. Sowohl die Flüchtigkeit als hohe Oxydirbarkeit der schwefligen Säure sind keine empfehlende Eigenschaften. Das öftere Anfüllen der Messcylinder ist eine mühsame Arbeit und das Giessen der schwefligen Säure durch einen hohen luftgefüllten Raum nicht ohne nachtheiligen Einfluss. Dann hat die schweflige Säure den grossen Nachtheil, dass sie wegen ihrer bedeutenden Verdünnung nicht direct zur Reduction verwendet werden kann.

Es folgt daraus die Nothwendigkeit, die sauerstoffabgebenden Körper durch Destillation mit Salzsäure zu reduciren und das entwickelte Chlor zu messen. Nun ist aber eine Destillation immer eine Arbeit, welche leicht zu Verlusten führt, sei es nun, dass Gasarten entweichen oder nicht ganz übergetrieben werden. Auch ist die Berührung des entwickelten Chlorgases mit Kork oder Kautschukröhren ein Nachtheil, der bei anderen Methoden nicht vorkommt.

Gehen wir auf die einzelnen Operationen zurück, so finden wir, dass zunächst die Jod-, Brom- und Chlorbestimmung bedeutend leichter und noch sicherer mit arsenigsaurem Natron bewirkt wird. Der Sauerstoff der Luft wirkt auf keine der dabei verwendeten Körper. Die Vollendung der Erscheinung wird mit derselben Schärfe erkannt, da beide Operationen mit der Bläuung der Stärke endigen.

Die chlorigsauren und unterchlorigsauren Salze werden ebenfalls mit arsenigsaurem Natron besser bestimmt.

Für schweflige Säure und Schwefelwasserstoff war die Methode bis

jetzt die beste, und, bis auf die von Bunsen zuerst nachgewiesene nöthige Verdünnung, die von Dupasquier angewendete.

Chromsaure Salze werden sehr gut mit sich selbst verglichen, da man sie in grosser Reinheit als Probeflüssigkeit haben kann. Chlorsaure Salze werden von Zinnchlorür oder Eisenoxydulsalzen und Salzsäure vollständig ohne Destillation zersetzt und der Ueberschuss beider bestimmt.

Die Hyperoxyde werden sämmtlich von Zinnchlorür oder Eisenoxydulsalzen und Salzsäure ohne Destillation zerlegt.

Die Eisenanalyse ist sehr umständlich und kann wohl nicht entfernt mit der Chamäleonanalyse verglichen werden. Es muss ausser der Probe noch das chromsaure Kali abgewogen, die Destillation ausgeführt werden und nachher hat man noch mit drei Flüssigkeiten, Jodkalium, schwefliger Säure und Jodlösung zu arbeiten, ehe man zu Ende kommt. Die Menge des abzuwägenden chromsauren Kali ist unbekannt und darf doch nicht zu gering sein. Entweder kann die Arbeit bei zu wenig Salz misslungen sein, oder bei zu viel hat man unnöthig grosse Mengen Chlor zu bestimmen.

Die arsenige Säure wird besser in kohlensaurem Natron gelöst und mit Jodlösung gemessen.

Wie eben erwähnt wurde, liegen die Schwierigkeiten der Bunsen'schen Methode hauptsächlich in der nöthigen grossen Verdünnung und Flüchtigkeit der schwefligen Säure, und diese ist bedingt durch die Wirkung der durch die Oxydation der schwefligen Säure entstandenen Schwefelsäure auf die Jodwasserstoffsäure. Beide setzen sich bei grösserer Concentration in schweflige Säure und Jod um, oder, was dasselbe ist, die Zersetzung schreitet nicht bis zu Ende fort. Alle diese Schwierigkeiten fallen mit einem Schlage weg, wenn man die schweflige Säure mit einfach oder doppelt kohlensaurem Natron übersättigt. Sie verliert dadurch ihre Flüchtigkeit und die erzeugte Schwefelsäure wird vom kohlensauren Natron gebunden, kann also nicht mehr auf das gleichzeitig entstandene Jodnatrium wirken. Die Zersetzung geht bei jeder Concentration bis zu Ende vor sich. Es findet ein ganz ähnliches Verhältniss statt, wie ich es bei der arsenigen Säure entdeckt habe, wo auch die gebildete Arseniksäure mit der Jodwasserstoffsäure sich umgekehrt zersetzt, oder wenigstens die erste Action nicht bis zu Ende gehen lässt. Setzt man dann kohlensaures Natron zu, so wird die Arseniksäure gebunden und die entstandene Jodstärke verschwindet wieder.

Nach Bunsen wird man zur Zersetzung einer gegebenen Menge schwefliger Säure um so mehr Jodlösung gebrauchen, je stärker die schweflige Säure vorher verdünnt wird, bis endlich, bei einem gewissen von ihm nachgewiesenen Maasse, keine Zunahme des Jodverbrauches mehr stattfindet. Diese Gränze findet dann statt, wenn die entstandene blaue Farbe der Jodstärke auf Zusatz von kohlensaurem Natron nicht mehr verschwindet. Misst man concentrirte schweflige Säure mit Jodlösung, so erhält man die abweichendsten Zahlen.

5 CC. starke schweflige Säure wurden durch eine Jodlösung, welche 6,3 Grm. Jod im Litre enthielt, mit 11,9 CC. blau. Die Farbe verschwand durch Zusatz von kohlensaurem Natron und es wurden noch 8 Tropfen Jodlösung gebraucht, ehe die blaue Farbe stehen blieb.

5 CC. derselben schwefligen Säure, mit kohlensaurem Natron versetzt, erforderten 12,5 CC. Jodlösung.

5 CC. SO_2 ohne Verdünnung 11,9 CC. Jodlösung, nach Zusatz von kohlensaurem Natron wurden noch 8 Tropfen Jodlösung gebraucht.

5 CC. SO_2 mit Zusatz von kohlensaurem Natron:

1) = 12,4 CC. Jodlösung

2) = 12,35 CC. Jodlösung.

Demnach geben die Messungen der mit Natron übersättigten schwefeligen Säure nicht nur die gleichbleibendsten, sondern auch absolut die höchsten Zahlen. Das kohlensaure Natron allein mit Stärke versetzt wurde durch den ersten Tropfen Jodlösung blau, übte also selbst keinen Einfluss aus. Es steht nun bei allen Analysen Bunsen's nichts der Uebersättigung der schwefligen Säure mit kohlensaurem Natron oder der Anwendung des schwefligsauren Natrons, mit kohlensaurem versetzt, entgegen. Statt das entwickelte Chlor in Jodkalium aufzufangen, würde es in einer Lösung von schwefligsaurem und kohlensaurem Natron direct aufgefangen und viel sicherer festgehalten; das ausgeschiedene Jod ist immer flüchtig und der Luftraum mit Joddämpfen gefüllt.

Die Analyse hat dann die grösste Aehnlichkeit mit der von mir angegebenen mit arsenigsaurem Natron, gegen welche das schwefligsaure nur den Nachtheil einer grösseren Oxydirbarkeit hat, so dass es sich nicht in titreständiger Lösung hält, auch nicht leicht so rein darzustellen ist, wie die arsenige Säure von selbst ist.

Jod, Chlor und Brom lösen sich ohne Weiteres ganz farblos in der neuen Flüssigkeit, und nach der Lösung hat man nur den Ueberschuss der schwefligen Säure mit Jodlösung zu bestimmen. Es fällt damit eine Flüssigkeit, die Jodkaliumlösung, und eine Operation weg.

Da Bunsen alle seine Analysen sauerstoffabgebender Körper mit einer Destillation mit starker Salzsäure einleitet, das entwickelte Chlor auffängt, dann mit schwefliger Säure übersättigt und zuletzt mit Jodlösung ausmisst, so kann in allen Fällen das arsenigsaure Natron, welches Chlor mit der grössten Leichtigkeit verschluckt, an die Stelle des Jodkaliums gesetzt werden, und es ist kein Grund vorhanden, die verdünnte schweflige Säure durch schwefligsaures Natron zu ersetzen.

Man geniesst dann den Vortheil, zwei titreständige Flüssigkeiten in Händen zu haben und bei jeder Arbeit eine Operation und eine Flüssigkeit weniger zu haben, was hoch anzuschlagen ist.