

151. Clemens Zimmermann: Zur Anwendung des Kaliumpermanganats in der Maassanalyse.

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 31. März.)

Im Jahre 1861 veröffentlichten ¹⁾ Löwenthal und Lenssen interessante Beobachtungen über den Einfluss der Chlorwasserstoffsäure auf die Titration eisenoxydulhaltiger Flüssigkeiten mittelst Kaliumpermanganatlösung. Sie hatten gefunden, dass sich hierbei unter allen Umständen, auch bei grosser Verdünnung, Chlor als Produkt der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Uebermangansäure bildet und dass demgemäss auch die so erhaltenen Resultate mehr oder minder erheblich von denen abweichen, welche bei der Titration schwefelsäurehaltiger Lösungen erzielt werden. Fresenius ²⁾ bestätigte die Angaben obiger Autoren und empfahl, wie sie, Eisenoxydulsalze, wenn irgend möglich, in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu titriren, andernfalls liessen sich dadurch brauchbare Resultate erhalten, dass man die das Eisen als Oxydul enthaltende Flüssigkeit auf $\frac{1}{4}$ Liter bringt, zu einer grösseren Menge angesäuerten Wassers 50 ccm derselben setzt, titirt, wieder 5 ccm zugiebt, nochmals titirt und die bei der zweiten, dritten und vierten, oder mindestens bei der dritten und vierten Portion zu erhaltenden constanten Zahlen als die richtigen betrachtet. Später schlug Finkener ³⁾ vor, der zu titirenden Eisenchlorürlösung Flusssäure und Kaliumsulfat zuzusetzen, wodurch der nachtheilige Einfluss der Chlorwasserstoffsäure völlig beseitigt und scharfe Resultate gewonnen werden sollten; allein Follenius ⁴⁾ wies die Nutzlosigkeit dieses Zusatzes nach.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Uransuboxydule, wobei sich mir dieser Missetand der Margueritte'schen Methode sehr stark geltend machte, wurde ich zu einer Modifikation der letzteren veranlasst, welche gestattet, selbst stark chlorwasserstoffsäurehaltige Flüssigkeiten sofort nach der Reduktion der Metalloxydsalze mit Permanganatlösung zu titriren, und absolut genaue Resultate liefert.

Beschreibung des Verfahrens.

Setzt man einer Eisenchlorürlösung, die völlig frei von Schwefelsäure ist, ein Manganosalz, Manganosulfat oder Manganochlorid zu und titirt dieselbe mit Permanganat, so macht sich nicht der geringste

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 829.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 361.

³⁾ Rose-Finkener, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., II, S. 927.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 177.

Geruch nach Chlor bemerkbar und die zur Oxydation gebrauchte Anzahl Cubikcentimeter Titerflüssigkeit entspricht völlig der berechneten Menge. Ich ziehe Manganosulfat dem Chlorid vor, da letzteres bei Gegenwart grösserer Mengen freier Salzsäure eine geringere Wirkung zeigt und deshalb einen bedeutenderen Zusatz verlangt als ersteres; ausserdem tritt bei Anwendung des Sulfats, falls man grössere Eisenmengen zu titriren hat, die gelbe, das Erkennen der Endreaktion etwas beeinträchtigende Farbe des gebildeten Ferrichlorids in Folge von Umsetzung nicht störend auf.

Die Manganosulfatlösung wird erhalten durch Auflösen von 100 g Salz in Wasser und Verdünnen der Flüssigkeit auf circa 500 ccm. 20 ccm dieser Lösung sind hinreichend, selbst bei Gegenwart von 50 ccm freier Chlorwasserstoffsäure (1.12 spec. Gew.), die Titration einer Eisenoxydullösung mittelst Kaliumpermanganat absolut genau zu machen. Letzteres wird langsam und unter stetem Umrühren oder Schütteln der zu titirenden Flüssigkeit zugesetzt.

Diese Modification der Margueritte'schen Methode vereinfacht besonders die Analyse der Eisenerze, welche bisher mit Chlorwasserstoffsäure zur Lösung gebracht und dann zur Entfernung derselben wieder mit Schwefelsäure behandelt wurden, vorausgesetzt, dass es sich um genaue Resultate handelt. Man hat jetzt lediglich das Erz nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure mit Zink zu reduciren, Manganosalzlösung zuzusetzen und mit Permanganat zu titriren.

Ich behalte mir vor, an anderer Stelle den theoretisch höchst interessanten Einfluss der Manganosalze bei der Titration salzsäurehaltiger Flüssigkeiten zu besprechen, theile jedoch hier mit, dass Lösungen von Nickel-, Kobalt-, Kupfersulfat, zu Eisenchlorürlösungen gesetzt, das Auftreten von starkem Chlorgeruch bei der Titration nicht zu verhindern im Stande sind; ein Zusatz von Zinksulfat drückt die Differenzen in den Resultaten, wie schon Kessler¹⁾ fand, herab, ohne jedoch eine genügende Genauigkeit herbeizuführen.

Quantitative Belege.

Die bei folgenden Analysen benutzte Kaliumpermanganatlösung entsprach pro Cubikcentimeter 0.000352 g Sauerstoff = 0.002464 g Eisen; das specifische Gewicht der Chlorwasserstoffsäure war 1.12, das der Schwefelsäure 1.23.

I. Reines Ferrosulfat wurde in Wasser gelöst und unter Anwendung folgender Verhältnisse mit Permanganat titirt:

¹⁾ Poggend. Annal. 118, 48.

	Angewendet					Gebraucht
	Eisenlösung ccm	Schwefelsäure ccm	Chlorwasserstoffsäure ccm	Wasser ccm	Manganovitriollösung ccm	Permanganatlösung ccm
1)	10	25	—	400	—	16.8
2)	-	—	10	-	—	18.0
3)	-	—	10	-	20	16.8
4)	-	—	20	-	—	18.6
5)	-	—	20	-	20	16.8
6)	-	—	40	-	20	16.8

Eine andere Ferrosulfatlösung gab folgende Zahlen:

	Angewendet						Gebraucht
	Eisenlösung ccm	SO ₄ H ₂ ccm	HCl ccm	H ₂ O ccm	MnSO ₄ ccm	MnCl ₂ ccm	Permanganatlösung ccm
1)	5	20	—	500	—	—	6.6
2)	-	—	25	-	—	—	8.0
3)	-	—	-	-	10	—	6.6
4)	-	—	-	-	—	10	6.6
5)	10 ¹⁾	20	—	-	—	—	12.9
6)	-	—	25	-	—	—	14.4
7)	-	—	5	-	—	—	13.7
8)	-	—	5	-	10	—	12.9
9)	-	—	5	-	—	10	12.9
10)	-	20	5	-	—	—	13.4
11)	10 ¹⁾	25	—	1000	—	—	13.4
12)	-	—	25	-	—	—	15.4
13)	-	—	-	-	5	—	13.8
14)	-	—	-	-	10	—	13.4
15)	-	—	50	-	20	—	13.4
16)	-	—	50	-	—	—	16.5
17)	-	—	75	-	40	—	13.4
18)	-	—	100	-	20	—	13.7

II. Eine Lösung von Eisenammoniakalaun wurde mittelst Zink bei An- und Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure reducirt und mit Permanganat titirt:

	Angewendet						Gebraucht
	Eisenlösung ccm	HCl ccm	SO ₄ H ₂ ccm	H ₂ O ccm	MnSO ₄ ccm	MnCl ₂ ccm	Permanganatlösung ccm
1)	10	—	20	1000	—	—	12.5
2)	-	25	—	1000	—	—	14.5
3)	-	25	—	-	20	—	12.5
4)	-	25	—	-	—	20	12.5

¹⁾ Neue Lösung.

Durch die Gewichtsanalyse wurde in 10 ccm der Lösung 0.0440 g Fe_2O_3 gefunden; obige Versuche 1), 3) und 4) ergaben 0.04405 g Fe_2O_3 .

III. Eine Ferrichloridlösung wurde durch Zink reducirt und mit Permanganat titirt:

	Angewendet					Gebraucht
	Eisenlösung ccm	HCl ccm	H ₂ O ccm	MnSO ₄ ccm	MnCl ₂ ccm	Permanganatlösung ccm
1)	10	25	1000	—	—	14.9
2)	-	-	-	20	—	12.0
3)	-	-	-	—	20	12.0

In 10 ccm der Lösung wurde gewichtsanalytisch 0.0423 g Fe_2O_3 gefunden; aus 2) und 3) berechnet sich 0.04229 g Fe_2O_3 .

IV. Spateisenstein wurde a) in schwefelsaurer Lösung, b) in chlorwasserstoffsaurer Lösung ohne Zusatz von Manganosulfat und c) in chlorwasserstoffsaurer Lösung unter Zusatz von 20 ccm Manganosulfat mit Permanganat titirt:

Gefunden: a) 38.23 pCt. Eisen,
 b) 39.42 - -
 c) 38.28 - -

V. Magneteisenstein wurde in chlorwasserstoffsaurer Lösung a) ohne und b) nach Zusatz von 20 ccm Manganosulfat titrimetrisch bestimmt.

Gefunden: a) 23.61 pCt. Fe als Oxydul,
 b) 22.22 - - - -

VI. Eisenoxyd, welches einer Gewichtsanalyse zufolge 98.9 pCt. reines Eisenoxyd enthielt, wurde in chlorwasserstoffsaurer Lösung a) ohne und b) nach Zusatz von 20 ccm Manganosulfat titirt:

Gefunden: a) 102.6 pCt. Fe_2O_3 ,
 b) 98.86 - -

Die Verdünnung der bei IV, V und VI zu titirenden Flüssigkeiten geschah durch ungefähr 1 L Wasser.

Ebenso wie Eisenoxydulsalze lassen sich auch Uranoxydulsalze in chlorwasserstoffsaurer Lösung nach Zusatz von Manganosalzen auf's Genaueste titrimetrisch durch Kaliumpermanganat bestimmen. Ich werde die Resultate der zahlreichen hierüber angestellten Versuche in einer späteren Abhandlung über Uranverbindungen mittheilen.

Es sei mir schliesslich gestattet, Herrn Hermann Reisenegger für seine eifrige Unterstützung bei vorstehender Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.