Drei einfache Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung des Gesetzes der multiplen Proportionen.

Von

F. Emich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der K. K. Technischen Hochschule Graz.

In der Vorlesung über Experimentalchemie pflegt man das Gesetz der multiplen Proportionen bekanntlich an der Hand einiger Zahlen abzuleiten, die bei der Analyse von Verbindungen zweier Elemente gewonnen werden; eine experimentelle Veranschaulichung wird meist nicht gegeben, denn die in dieser Richtung bisher bekannt gewordenen Versuche sind entweder zeitraubend oder zu «umständlich»¹⁾. Deshalb dürfte der Hinweis auf einige einfache analytische Versuche nicht überflüssig erscheinen, die von den gedachten Übelständen soweit frei sind, als man dies von quantitativen Vorlesungsexperimenten verlangen kann. — Am vollkommensten entsprechend scheint mir ein gewichtsanalytischer Versuch, der zuerst beschrieben werden soll; weniger vollkommen ist ein Titrierversuch, und die geringsten Ansprüche kann man an den zuletzt zu erwähnenden gasometrischen Versuch stellen, der dafür allerdings von grosser Einfachheit ist.

I. Gewichtsanalytischer Versuch: Reduktion von Kupferoxydul und Kupferoxyd mittels Wasserstoffs.

Die quantitative Reduktion der Oxyde des Kupfers lässt sich unter Anwendung meiner Projektionsfederwage²⁾ in sehr kurzer Zeit ausführen. Man bereitet zwei Platinbügelschälchen vor, die annähernd dasselbe Gewicht haben, und notiert die (kleinen) Ausschläge, die sie

¹⁾ Vergleiche die bekannten Experimentierbücher von Arendt-Doermer, Heumann usw. Über die Geschichte des Gesetzes s. Kahlbaums Monographien zur Gesch. der Chemie, II. Heft (Leipzig 1898), namentlich die Zusammenfassung S. 46. Über einen von mir u. F. Dörner angegebenen Versuch s. Zeitschr. f. d. physikal. u. chem. Unterricht, XII, S. 281 (1899).

²⁾ Monatsh. f. Chemie **36**, 436 (1915) od. Sitz.-Ber. der Wiener Akad. d. W. math.-nat. Kl. IIb, 124. Bd., S. 72.

bewirken. Hierauf wägt man die Oxyde, von denen man je 20—40 mg in ein Schälchen bringt; die Wage gibt das Gewicht bekanntlich auf etwa $\frac{1}{30}$ mg genau an, natürlich werden bloss die (den Gewichten proportionalen) Ausschläge vermerkt.

Die Reduktion erfolgt in einem schwerschmelzbaren Glasrohr A B (Fig. 5) von etwa 18 mm Weite und 30 cm Länge, das an der Stelle C mittels einer Bunsenflamme erhitzt wird. Um möglichst rasch arbeiten

Fig. 5.

zu können, wäre es wünschenswert, schon von Anfang an den Wasserstoff durch das erhitzte Rohr hindurch zu leiten; dies ist aber nicht gut möglich, weil er sich, namentlich bei Anwendung neuer Platinschälchen, infolge Kontaktwirkung an der Mündung B entzünden und damit den Versuch verderben kann. Ich leite deshalb zunächst einen Kohlensäurestrom durch das Reduktionsrohr. Hierauf lege ich die beiden Schälchen auf die Schubvorrichtung EH. Sie besteht aus einem dünnen, blanken Eisenblech, das bei E flach, bei H aber zusammengerollt ist, und das bei G auf einer Stativgabel ruht. Darauf wird der Kohlensäurehahn geschlossen, der Wasserstoffhahn geöffnet und damit die Reduktion der beiden Oxyde eingeleitet; sie ist in dreissig bis vierzig Sekunden vollendet. Man zieht nunmehr die Schubvorrichtung EH ein wenig heraus, so dass die beiden Schälchen an eine kalte Stelle, etwa nach F, kommen, schliesst den Wasserstoffhahn und öffnet den Kohlensäurehahn. Endlich zieht man die Schälchen bis an die Mündung B, fasst sie mittels einer Pinzette und bringt sie zur Wägung. Ohne Berechnung der Resultate dauert der Versuch sieben bis acht Minuten.

Als Versuchsmaterial empfehle ich einerseits Kupferoxyd, das durch Glühen des Nitrats dargestellt wurde. Die Präparate von Oxyd, die zu Zwecken der Elementaranalyse in den Handel kommen, enthalten in der Regel Oxydul. Will man das Präparat in Körnerform bringen (was den Vorteil hat, dass das reduzierte Metall meist nicht am Schälchen haftet und dieses event. sofort für einen nächsten Versuch bereit ist), so befeuchtet man es mit verdünnter Salpetersäure, formt, trocknet und glüht heftig. Hierbei ist natürlich sehr darauf zu achten,

dass keine reduzierenden Gase zum Präparat gelangen; am besten nimmt man das Glühen in einer elektrisch geheizten Heraeus'schen Muffel vor; auch der elektrische Tiegelofen nach Ubbelohde hat sich als geeignet erwiesen.

Weniger einfach war die Wahl eines gut brauchbaren Kupferoxyduls. Das gefällte Präparat, z. B. nach Böttger dargestellt, oder ein käuflich als rein bezogenes enthielten zu wenig Metall. Tadellose Ergebnisse lieferte dagegen kristallisiertes Rotkupfererz, bei dem die vorhandenen Beimengungen von Metall, bezw. Malachit durch sorgfältiges Auslesen entfernt worden waren. Am einfachsten ist es wohl, sich das Oxydul nach dem Berzeliusschen Verfahren¹⁾ selbst darzustellen.

Man bringt zu diesem Zwecke in einen hohen, schmalen (Rose-) Tiegel abwechselnd blank geschleuete Kupferscheibchen und dünne Schichten Oxyd, verschliesst mit einem Deckel und erhitzt in einem der oben genannten Öfen sechs bis zehn Stunden lang auf 900—1000°. Nach dem Herausnehmen werden die reichlich mit kristallisiertem Oxydul überkleideten Kupferscheibchen mit Schmirgelpapier und Leinwand abgerieben und das Oxydul durch mehrmaliges Biegen losgelöst.

Von Dutzenden von ausgeführten Versuchen teile ich ohne Auswahl die zuletzt gewonnene Reihe mit. Sie ist in der folgenden Übersicht zusammengestellt. Die Ausschläge der Wage sind in Millimetern angegeben, dabei entsprechen 13,5 mm 1 mg.

Versuch Nr.	Gewicht des			Teile Sauer- stoff, die auf 100 Teile Kupfer ent- fallen	Verhältnis vorstehender Zahlen
	Kupfer- oxyds	Kupfer- oxyduls	Kupfers		
I	271,8		217,3	25,0	1,99 : 1
		355,5	319,3	12,6	
II	496,7		396,2	25,4	2,05 : 1
		512,7	456,2	12,4	
III	473,7		377,7	25,4	2,00 : 1
		362,0	321,3	12,7	
IV	384,5		306,8	25,5	2,01 : 1
		361,5	320,8	12,7	

¹⁾ Lehrbuch, III. S. 302 (1836).

Versuch Nr.	Gewicht des			Teile Sauer- stoff, die auf 100 Teile Kupfer ent- fallen	Verhältnis vorstehender Zahlen
	Kupfer- oxyds	Kupfer- oxyduls	Kupfers		
V	429,8	363,8	342,8 323,8	25,4 12,3	2,06 : 1
VI	503,3	327,7	401,5 291,2	25,3 12,5	2,02 : 1
VII	439,0	409,5	351,0 363,5	25,1 12,6	2,00 : 1
VIII	364,2	395,0	291,0 350,8	25,1 12,6	2,00 : 1

Bemerkt sei, dass die Rechnung für die fünfte Spalte die Zahlen 25,17, bezw. 12,59 verlangt.

II. Titrierversuch: Bildung von neutralem und saurem weinsaurem Kalium.

Von zwei Büretten wird die eine mit Kalilauge, die andere mit Weinsäurelösung gefüllt. Die Lauge enthält 30 g käufliches Ätzkali in einem Viertelliter, die Säure mag etwa doppelt so stark, d. h. durch Auflösen von 75 g in der erwähnten Wassermenge dargestellt worden sein. Ein genaues Abwägen ist nicht notwendig, auch braucht man die beiden Lösungen nicht von vornherein gegeneinander zu stellen.

Zum Versuch lässt man von der Lauge etwa 10 ccm in ein Kölbchen fließen, setzt Lackmus zu und titriert mit der Weinsäure bis zum neutralen Punkt; hierzu werden etwa 5 ccm erforderlich sein. Darnach fügt man eine der verbrauchten Menge genau gleiche Weinsäuremenge hinzu, versetzt mit dem halben Volumen Weingeist und schüttelt, bis sich der Weinstein gut abgeschieden hat, was nach einer halben bis einer Minute geschehen ist. Hierauf wird durch ein Faltenfilter filtriert und die (annähernd) neutrale Reaktion des (roten) Filtrats durch Zusatz von etwas Lauge bewiesen; man wird von ihr etwa 0,3 ccm verbrauchen.

Eine bessere Übereinstimmung kann nur erzielt werden, wenn man die Fällung des sauren Tartrats durch einen Überschuss von z. B.

1 *ccm* an Säure bewirkt¹⁾. Der Versuch nimmt dann natürlich mehr Zeit in Anspruch, da man entweder den abfiltrierten Weinstein auswaschen oder mit einem bestimmten Teil der auf ein gemessenes Volumen gebrachten Lösung arbeiten muss. Ob der Versuch in dieser Form, in der er allerdings noch weit lehrreicher erscheint, für die Vorlesung empfohlen werden kann, hängt von den besonderen Umständen ab. Der Fehler beträgt in diesem Fall nur etwa 0,1 *ccm*.

Es bleibt natürlich dem Lehrer überlassen, ob er den Versuch beim Gesetz der multiplen Proportionen oder etwa beim Kapitel der mehrbasischen Säuren vorführen will. Gewöhnlich bezieht man das gedachte Gesetz ja nur auf die Vereinigung der Elemente, aber es gilt ja natürlich ebenso für die Molekularverbindungen, bezw. für die Salze. Diese Bemerkung kann selbstverständlich auch in bezug auf den nächsten Absatz gemacht werden.

III. Gasometrischer Versuch: Messung des Kohlendioxyds, das aus neutralem und aussaurem Natriumkarbonat freigemacht wird²⁾.

Man presst aus gewöhnlichem Bikarbonat Pastillen im Gewichte von etwa 0,2 *g*. In Ermangelung einer besonderen Vorrichtung benutzte mein Assistent Herr Dr. Donau zu diesem Zweck einen kleinen Diamantmörser, in den das mit wenig Wasser angefeuchtete Salz zwischen Scheibchen von Filtrierpapier eingetragen wurde. Das Pressen selbst geschah mittels eines gewöhnlichen Schraubstocks. Die Pastillen wurden dann von den Papierteilen getrennt, im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet und hierauf paarweise auf gleiches Gewicht gebracht; ein Ausgleich auf 1—2 *mg*, den man durch Abschaben der schwereren Pastille schnell erreicht, genügt vollkommen.

In der Vorlesung zeigt man zunächst das identische Gewicht von zwei Pastillen mittels der Vorlesungswage oder (besser) mittels einer ganz kleinen Tarawage. Dann glüht man die eine Pastille in einem

¹⁾ Vgl. W. Ostwald, Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie 1904, S. 76.

²⁾ Meines Wissens hat weiland Prof. Zd. H. Skraup zuerst den Gedanken ausgesprochen, das saure und das neutrale Natriumkarbonat zu dem in Rede stehenden Zweck zu verwenden. Der betr. Versuch wurde vor etwa zwanzig Jahren in der physikalisch-chemischen Sektion des hiesigen naturwissenschaftlichen Vereines gezeigt. Ich kann mich an die Einzelheiten nicht mehr erinnern, glaube aber bestimmt sagen zu können, dass die erforderlichen Mengen der beiden Salze vor der Vorlesung getrennt abgewogen werden mussten. Natürlich kann man dann auch noch das Sesquikarbonat heranziehen.

kleinen Porzellantiegel ein bis zwei Minuten lang, um sie in das neutrale Salz zu verwandeln; endlich zeigt man, dass dieses nur halb so viel Kohlensäure enthält als das angewandte Bikarbonat.

Zu letzterem Zwecke lässt sich irgendeiner der vielen Apparate benutzen, die zur Messung der in den Karbonaten enthaltenen Kohlensäure erdacht worden sind, und auf die wohl kaum näher verwiesen zu werden braucht¹⁾. Verfügt man über keinen solchen Apparat und will man mit möglichst einfachen Mitteln auskommen, so mag folgende Anordnung (Fig. 6) verwendet werden.

Fig. 6.

Zwei Glasröhren von etwa 120 *ccm* Inhalt, AB und CD, werden im Sinne der Abbildung mit Korken, Glasröhren und Schläuchen ausgestattet und mit dem Gasentwicklungsfläschchen E in Verbindung gebracht. Von den beiden weiten Röhren dient AB als Messrohr, CD als Niveaurohr. Sie werden soweit mit (gefärbtem) Wasser gefüllt, dass dieses bei hochgehobenem Niveaurohr bis zum Gummiring I reicht. Natürlich sind die beiden Röhren in ein passendes Stativ eingeklemmt.

Der Stopfen *a* ist zunächst offen. Um den Versuch auszuführen, bringt man z. B. die gegläute Pastille P in das Gasentwicklungsfläschchen, das in dem Proberöhrchen M etwa 2 *ccm* verdünnte (1:5) Salzsaure enthält. Damit M nicht so leicht zerbricht, kann man es mit zwei kurzen Schlauchstücken X und Y ausstatten; (vergl. die Nebenfigur). Nun wird der Stopfen *a* eingesetzt, das Niveau in beiden

Röhren auf gleiche Höhe gebracht und die Stellung des Gummiringes I nötigenfalls verbessert. Durch Neigen des Fläschchens E bringt man die Kohlensäureentwicklung zustande; sobald sie beendet ist, wird die Sperrflüssigkeit wieder auf das Niveau gebracht und der Gummiring II an die be-

treffende Stelle geschoben. Hernach wird die in AB enthaltene Luft durch Öffnen von *a* und Heben von CD entfernt und der Versuch mit der ungeglühten Pastille unter Anwendung eines zweiten Entwicklungsfäschchens wiederholt. Das Gas reicht jetzt bis zum dritten Gummiring, den man schon vorher an die betreffende Stelle gebracht hat.

Eleganter und schneller gestaltet sich der Versuch, wenn man sich zweier vollständiger Apparate bedient und die beiden Messröhren möglichst nahe aneinander aufstellt. Natürlich können diese auch entsprechend hübscher ausgestattet sein, z. B. an Stelle des oberen durchbohrten Stopfens ein T-Rohr und einen Glashahn besitzen usw.

Die Gasmengen werden sich nur schätzungsweise wie 1:2 verhalten, eine genaue Übereinstimmung ist nicht möglich, da das käufliche Bikarbonat bekanntlich¹⁾ stets zu wenig Kohlensäure enthält; mit einem Verhältnis von z. B. 17:32 muss man zufrieden sein. Es ist deshalb auch überflüssig, geteilte Röhren und einen Wassermantel anzuwenden. Mit Kaliumhydrokarbonat werden keine besseren Resultate erzielt.

Graz, im Dezember 1917.

Beitrag zur titrimetrischen Bleibestimmung mittels Ammonmolybdats.

Von

Dr.-Ing. Lindt.

Bei dem Bestreben, die zeitraubende gewichtsanalytische Bestimmung des Bleies in Erzen und Hüttenprodukten durch eine titrimetrische zu ersetzen, die sowohl die Zeitdauer beträchtlich abkürzen als auch, von Hilfspersonen ausgeführt, dennoch sichere, zuverlässige Resultate liefern sollte, wurde die schon einmal vom Verfasser benutzte, aber infolge eintretender Schwierigkeiten wieder aufgegebenen Molybdatmethode von Alexander²⁾ nochmals vorgenommen und auf diejenigen Arbeitsbedingungen hin untersucht, die ihre leichte Anwendbarkeit ermöglichten und ihre Zuverlässigkeit gewährleisteten. Obgleich Sacher³⁾ schon neben anderen eine ausführliche Bearbeitung dieser Frage veröffentlicht hat, die im wesentlichen bestätigt gefunden wurde, z. B. dass es ohne weiteres zugänglich ist, als Nitrat vorhandenes Blei nach einem Zusatz eines geringen Überschusses von Ammoniak und darauf folgendes An-

¹⁾ Vergl. Gmelin-Kraut-Friedheim, Anorg. Ch. II, I, S. 448 (1906).

²⁾ Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie v. A. Classen, 1901, S. 23.

³⁾ Chem. Ztg. 1909, S. 1257.