

# Bromatometrische Bestimmung von Mennige

Die folgende Versuchsbeschreibung ist ein eher exotisches Beispiel eines maßanalytischen Verfahrens, zeigt jedoch exemplarisch, wie eine Substanz "auf Umwegen" durch Rücktitration bestimmt werden kann.

Mennige - chemisch Blei(II/IV)-oxid - ist ein Oxidationsmittel. Es liegt daher zunächst nahe, sie iodometrisch zu bestimmen. Probleme bereiten dabei jedoch die schlechte Löslichkeit der Substanz und die Flüchtigkeit des gebildeten Iods während des zur Umsetzung unumgänglichen Erhitzens. Außerdem entsteht Blei(II)-iodid, das durch seine intensiv gelbe Farbe die Erkennung des Titrationsendpunktes stört. Die hier beschriebene Methode ist aus Kolthoffs klassischer Monographie "Die Massanalyse" von 1928 entnommen und nur durch die Rücktitration mit Kaliumbromat (im Original mit Kaliumpermanganat) modifiziert, wie sie bei der bromatometrischen Bestimmung von Arsenit angewandt wird. Die Maßlösungen werden aus Urtitersubstanzen angesetzt und müssen nicht eingestellt werden.

## Material/Geräte:

Erlenmeyerkolben 100 ml, Spiritusbrenner, Dreifuß mit Drahtnetz, Analysenwaage, Messkolben 100 ml und 200 ml, Messzylinder 25 ml, Messpipette 20 ml, Feinbürette 10 ml, Magnetrührer (optional),

## Chemikalien:

Arsen(III)-oxid pro analysi (C, N, T, Xn)



Kaliumbromat pro analysi (O, T, Xn)



Salzsäure 25% (C, Xi)



Ethoxychrysoidinlösung 0,1% in Ethanol (F)



## Analysengut:

Mennige (N, O, T, Xn)



### Sicherheitshinweise:

Vorsicht: sowohl Arsenverbindungen als auch Kaliumbromat stehen im Verdacht, kanzerogen zu wirken.

### Versuchsdurchführung:

#### *Herstellung der 0,1 N Arsen(III)-oxidlösung:*

Man wägt 494,6 mg Arsen(III)-oxid ab und gibt sie mit 10 ml 1 N Natronlauge in einen 100 ml Messkolben. Der Kolben wird im heißen Wasserbad erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist, dann wird mit ca. 50 ml Wasser verdünnt und 10,5 ml 1 N Salzsäure hinzugefügt (mit Lackmuspapier prüfen: die Lösung muss neutral oder schwach sauer, jedenfalls nicht alkalisch reagieren - gegebenenfalls tropfenweise HCl zufügen). Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf 100,0 ml aufgefüllt. Wenn die Lösung schwach sauer reagiert, ist sie nahezu unbegrenzt haltbar.

#### *Herstellung der 0,1 N Kaliumbromatlösung:*

Man wägt 556,7 mg getrocknetes Kaliumbromat ab und löst in einem 200 ml Messkolben in ca 100 ml Wasser. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist unbegrenzt haltbar.

#### Durchführung der Analyse:

In einen 100 ml Erlenmeyerkolben pipettiert man 20,0 ml der 0,1 N Arsen(III)-oxidlösung. Auf der analytischen Waage werden ca. 400 mg Mennige genau gewogen und in den Kolben gegeben, Nach Zugabe von 20 ml 10 %iger Salzsäure (8 ml HCl 25% + 12 ml Wasser) verblasst die rote Farbe rasch nach rosarot und schließlich nach grauweiß. Nun wird der Kolben abgedeckt und zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von rund 20 ml 2,5 %iger Salzsäure (2 ml 25 %ige HCl + 18 ml Wasser) entsteht eine klare Lösung (wenn nicht, wird noch milliliterweise verdünnte HCl zugefügt). Nun kühlt man in einem Kaltwasserbad ab, wobei sich Bleichlorid in schönen seidenweißen Nadeln ausscheidet.

Die Flüssigkeit versetzt man - ungeachtet des Niederschlages - mit 2 Tropfen Ethoxychrysoidinlösung 0,1 % und titriert dann aus der Feinbürette mit 0,1 N Kaliumbromatlösung. Es wird ein Verbrauch von ca 8 ml (für 400 mg Mennige) erwartet. Man lässt die Kaliumbromatlösung zunächst bis zur Marke von 7 ml unter gutem Rühren relativ rasch zutropfen. Danach muss *sehr* langsam (1 Tropfen alle 10-15 Sekunden) titriert werden. Am Äquivalenzpunkt färbt sich die orangerote Flüssigkeit plötzlich violett und verblasst kurz darauf und wird nahezu farblos (in der Regel durch denselben Tropfen Maßlösung).

Durch Differenzbildung ( $20 - x$ ) ermittelt man die Menge der Arsen(III)-oxidlösung, die durch die Mennige verbraucht worden war. Ein Milliliter 0,1 N  $As_2O_3$ -Lösung entspricht 34,28 mg  $Pb_3O_4$ .

Ich habe zwei Proben Mennige verschiedener Herkunft mit diesem Verfahren untersucht:

*Probe 1:* Einwaage 414,05 mg, beim Erhitzen mit Salzsäure und Arsen(III)-oxidlösung blieben einige schwarze Krümel ungelöst (Verunreinigung unklarer Art). Bei der Rücktitration wurden 8,61 ml Kaliumbromatlösung verbraucht, somit waren 11,39 ml 0,1 N  $As_2O_3$ -Lösung umgesetzt worden, was 390,45 mg  $Pb_3O_4$  entspricht. Der Gehalt der Mennige beträgt 94,3 %.

*Probe 2:* Einwaage 410,85 mg, beim Erhitzen mit Salzsäure und Arsen(III)-oxidlösung entstand eine völlig klare Lösung. Bei der Rücktitration wurden 8,25 ml Kaliumbromatlösung verbraucht, somit waren 11,75 ml 0,1 N As

$\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung umgesetzt worden, entsprechend 401,8 mg  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  entspricht. Der Gehalt der Mennige beträgt 98,0 %.

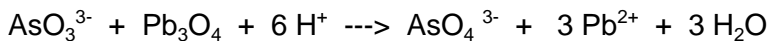
Bei der Titration von 5 ml 0,1N Arsen(III)-oxidlösung, mit 5 ml 10%iger Salzsäure und einem Tropfen Indikatorlösung versetzt, wurden bis zum Farbumschlag 5,02 ml Kaliumbromatlösung verbraucht. Bei den kleinen Ausgangsmengen konnte ein Faktor nicht wirklich berechnet werden, da die Titrationsgenauigkeit nur bei ca. 0,025 ml liegt. Bei Vorlage von 50 ml 4%iger Salzsäure und 2 Tropfen Indikatorlösung (hier muss eine Spatelspitze Kaliumbromid zugegeben werden) führte 1 Tropfen (0,025 ml) Kaliumbromatlösung zur völligen Entfärbung.

### Entsorgung:

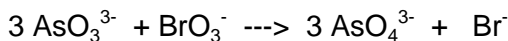
Die austitrierten Flüssigkeiten mitsamt dem darin enthaltenen Niederschlag werden dem Schwermetallabfall zugeführt.

### Erklärungen:

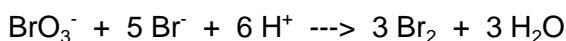
Mennige hat die Summenformel  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Ein Drittel das darin enthaltenen Bleis liegt in der Oxidationsstufe +IV vor. Dies wird verständlich, wenn man die Substanz als Blei(II)-plumbat(IV) auffasst und die Zusammensetzung als  $\text{Pb}_2[\text{PbO}_4]$  formuliert. Als Blei(IV)-verbindung kann Mennige als Oxidationsmittel fungieren. Das  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  wird dabei zu  $\text{Pb}^{\text{II}}$  reduziert und die Substanz nimmt pro Mol 2 Elektronen auf. Die Äquivalentmasse (342,8 g/Val) ist daher gleich der halben Molmasse (685,6 g/Mol). Arsenige Säure wird durch Mennige in saurem Milieu zu Arsensäure oxidiert:



Der Überschuss an arseniger Säure wird dann mit Kaliumbromat zurücktitriert:



Am Äquivalenzpunkt wird das gebildete Bromid durch Kaliumbromat zu elementarem Brom oxidiert:



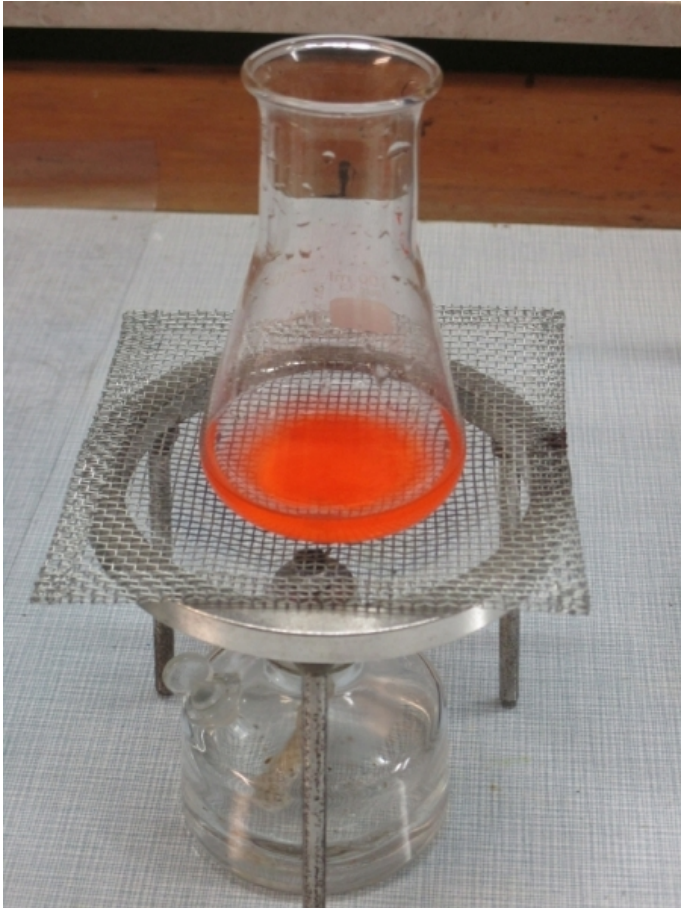
Die Farbe des als Indikator eingestetzten Ethoxychrysoidins vertieft sich dabei zunächst durch Bromierung und verblasst dann durch Oxidation (Einzelheiten siehe hier). Die dazu optimale Salzsäurekonzentration liegt zwischen 2,5 und 5%, daher die subtilen Arbeitsanweisungen beim Lösen der Mennige.

**Mennige** (lateinisch *minium*), ein leuchtend rotes, schweres, wasserunlösliches Pulver, kann durch Glühen von Blei(II)-oxid (Bleiglätte) bei guter Luftzufuhr dargestellt werden. Die Differenz des Gehaltes zu 100% erklärt sich wahrscheinlich durch Vorhandensein von nicht umgesetztem Blei(II)-oxid (neben den in der ersten Probe offenbar enthaltenen groben Verunreinigungen). Sie war früher als Rostschutzanstrich viel in Gebrauch, ist aber wegen ihrer Giftigkeit und Umweltschädlichkeit seit 2012 zu diesem Zweck verboten. Sie wird noch in begrenztem Umfang als Malerpigment verwendet. Außerdem ist sie ein Ausgangsstoff zur Herstellung von Bleikristallglas.

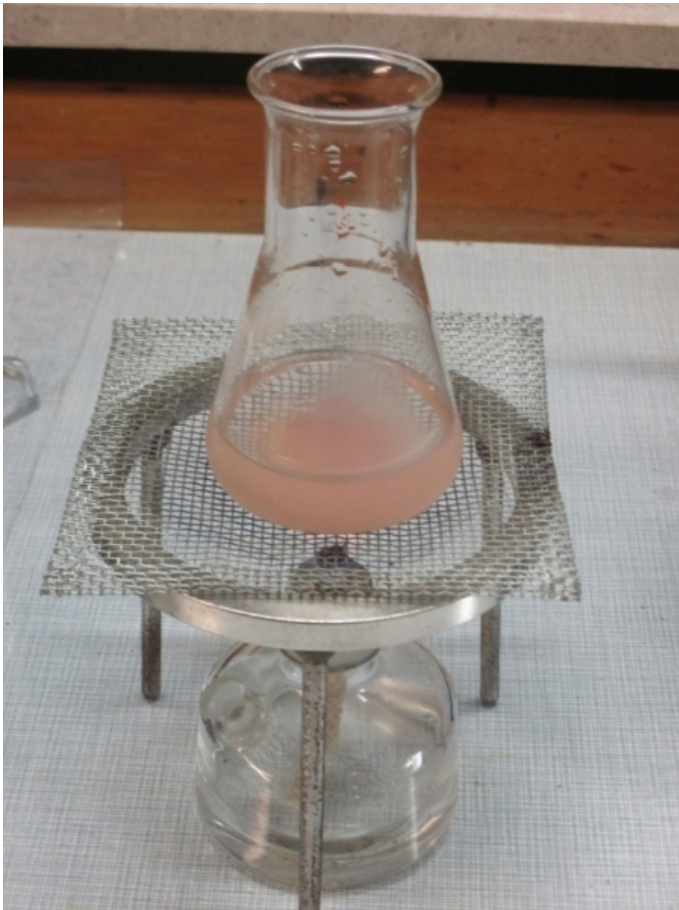
### Literatur:

J.M. Kolthoff: Die Massanalyse, zweiter Teil; Berlin, Verlag von Julius Springer, 1926: 294-295  
Walther Poethke: Praktikum der Maßanalyse; 2. Auflage 1980, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main (ISBN 3-87144-535-5): 158-159

**Bilder:**



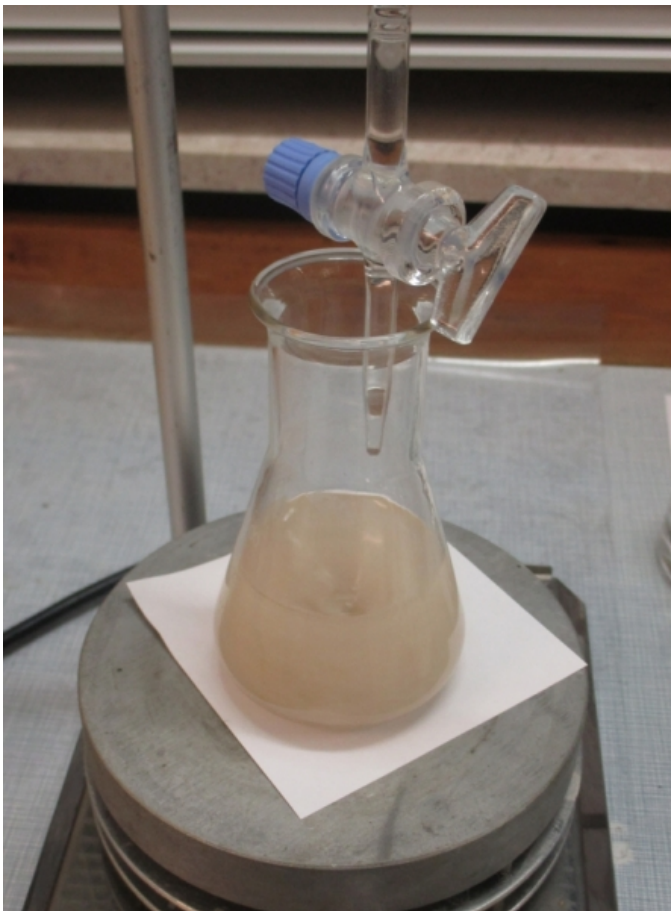
Mennige in Arsen(III)-oxidlösung suspendiert



nach Zugabe von Salzsäure



nach dem Kochen und Verdünnen



Farbumschlag des Indikators bei der Titration mit Kaliumbromatlösung