

| | |
|-------------------|---------------------------------|
| Ammoniak | $= NH_3 = 17.$ |
| Aluminiumhydroxyd | $= \frac{Al(OH)_3}{3} = 26,03.$ |
| Natriumcarbonat | $= \frac{CO_3Na_2}{2} = 53.$ |
| Calciumcarbonat | $= \frac{CO_3Ca}{2} = 50.$ |

I.

Die Bestimmung von Basen, Säuren, sauren Salzen und Carbonaten.

Alkali- und Acidimetrie.

Basen können mit Hilfe von Normalsäuren, freie Säuren und manche saure Salze mit Normallaugen maassanalytisch bestimmt werden. Bei diesen Titrationen muss man einen Indicator zusetzen.

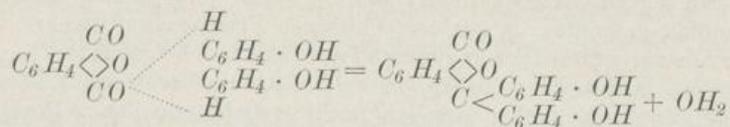
Indicatoren.

Die gebräuchlicheren Indicatoren sind Lackmustinctur, Phenolphtaleïn und Rosolsäure.

1. Lackmustinctur. Für die Darstellung einer empfindlichen und auch haltbaren Lackmustinctur giebt REINITZER in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 547 die folgende Vorschrift: „Man zieht käuflichen Lackmus wiederholt (2 bis 3mal) mit kaltem Wasser aus und beseitigt die ersten Auszüge, welche wegen ihres grossen Gehaltes an kohlensaurem Alkali und unempfindlichem Farbstoff nicht brauchbar sind. Die späteren filtrirten klaren Auszüge erhitzt man zum Sieden und setzt tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis auch nach längerem, 7 bis 8 Minuten dauerndem Kochen die violette Farbe deutlich stehen bleibt. Nach dem Erkalten wird zur besseren Conservirung das gleiche Volum Alkohol zugesetzt und die Flüssigkeit in einem nur lose durch Baumwolle verschlossenen Gefäss aufbewahrt.“ Die Empfindlichkeit des Lackmusfarbstoffes gegen Säuren und Basen ist in der Kälte weit grösser, als in der Hitze.

2. Phenolphtaleïnlösung. 1 g Phenolphtaleïn wird in 100 g verdünntem Weingeist von etwa 20 Vol. proc. gelöst.

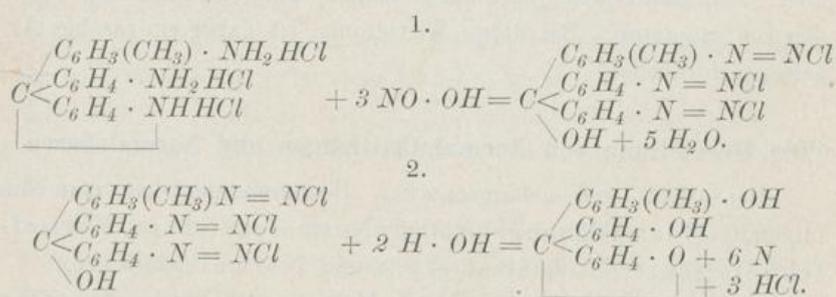
Phenolphthalein entsteht durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit conc. Schwefelsäure bei etwa 120°.



Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krusten vom Schmelzpunkt 250°, die in Wasser fast unlöslich sind; mit den Alkalien und Alkalicarbonaten giebt es fuchsinroth gefärbte Lösungen, welche durch überschüssige Säure entfärbt werden. Sehr empfindlicher Indicator. Bei der Titration von Ammoniak und der directen Bestimmung der Alkalicarbonate kann Phenolphthalein als Indicator nicht verwendet werden.

3. Rosolsäurelösung. 1 g reine Rosolsäure wird in 500 ccm verdünntem Alkohol gelöst. — Rosolsäure bildet rubinrothe Krystalle, gewöhnlich aber metallglänzende Blättchen, ist in Wasser wenig in Aether und heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslich; beim Uebersättigen mit einer Säure verschwindet die rothe Farbe und geht in Hellgelb über. Rosolsäure ist ein sehr empfindlicher Indicator, der auch bei der Titration des Ammoniaks gebraucht werden kann.

Darstellung. Eine Auflösung von salzsaurem Rosanilin in überschüssiger Salzsäure wird mit Natriumnitrit in das „Diazochlorid“ übergeführt, welches beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Stickstoff und Rosolsäure zerfällt.



4. Luteollösung. Luteol¹ ist ein von dem Verfasser dargestellter empfindlicher Indicator. Dasselbe wird durch verschiedene

¹ Luteol wird in der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt hergestellt.

Reactionen hindurch aus Phenacetin erhalten und ist ein Oxychlor-diphenylchinoxalin $C_{20}H_{13}ON_2Cl$. 1 g Luteol wird in 300 bis 500 ccm reinem Alkohol in der Wärme gelöst und diese Lösung vor Ammoniak geschützt, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt; von dieser Lösung verwendet man für eine Titration 4 bis höchstens 10 Tropfen. Luteol ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, sowie in Aether ziemlich leicht löslich; von den Alkalien, Alkalicarbonaten, sowie von Ammoniak wird es mit intensiv gelber Farbe leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch überschüssige Säure unter vollständiger Entfärbung als weisslicher, flockiger Niederschlag wieder gefällt. Luteol hat vor den üblichen Indicatoren manche Vorzüge, zeichnet sich vor dem Phenolphaleïn dadurch aus, dass es bei den Titrationen des Ammoniaks, z. B. den wichtigen Kjeldahlbestimmungen verwendet werden kann, ebenso bei der directen Bestimmung der Alkalicarbonate in der Wärme; vor Lackmus hat es den Vorzug grösserer Empfindlichkeit; ferner tritt bei Luteol kein Farbenwechsel ein wie bei Lackmus oder Rosolsäure, wofür manche Augen nicht sehr empfindlich sind, zumal hiebei störende Uebergangsfarben auftreten können, wie dies besonders bei Lackmus der Fall ist. — Das Färbevermögen des Luteols für alkalische Flüssigkeiten ist sehr gross; es empfiehlt sich daher, stark zu verdünnen und das Gefäss, in dem sich die zu titirende Lösung befindet, auf ein weisses Papier zu stellen.

5. Cochenillelösung. 3 g gepulverte Cochenille, 50 ccm Weingeist, 200 ccm Wasser werden kalt stehen gelassen und filtrirt. Diese rothgelbe Lösung dient als Indicator bei der directen Bestimmung der Alkalicarbonate. Alkalien und Alkalicarbonate geben mit Cochenillelösung violettroth gefärbte Lösungen; beim Uebersättigen mit einer Säure geht diese Färbung in Gelb bis Gelbroth über. Die alkalischen Cochenillelösungen entfärben sich bald durch den Luftsauerstoff. Bei diesen Titrationen ist daher ein rasches Arbeiten erforderlich.

Die Herstellung von Normalalkalilaugen und Normalsäuren.

Bei alkali- und acidimetrischen Bestimmungen hat man die folgenden Normallösungen nöthig: Normaloxalsäure, Normal-schwefelsäure, Normalsalzsäure und Normalkalilauge.

Normal-Oxalsäure. Nach MOHR nimmt man die reine krystallisirte Oxalsäure [$C_2O_4H_2 + 2H_2O$] als Grundlage bei der Herstellung der genannten Normallösungen. Oxalsäure ist verhältnissmässig leicht im reinen Zustande zu erhalten und wird auch von verschiedenen Fabriken als solche geliefert. 1 Liter Normaloxal-

säure enthält 63 g reine krystallisirte Oxalsäure (vgl. den allgemeinen Theil der Maassanalyse). Man wägt diese Menge auf einer empfindlichen Hand- oder besser Apothekerwaage so genau wie möglich ab, bringt sie in eine Maassflasche, die mit der Marke für 1000 ccm versehen ist, löst in etwa $\frac{1}{2}$ Liter destillirtem Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf, verdünnt mit kaltem Wasser und lässt bis auf 17° bis $17,5^{\circ}$ C. abkühlen; hierauf füllt man bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Diese Lösung ist in einer mit Glasstopfen wohl verschlossenen Flasche aufzubewahren.

Normal-Kalilauge. 1 Liter Normalkalilauge enthält 56 g *KOH*. — Aus den chemischen Eigenschaften des Aetzkalis ergibt sich — es zieht Feuchtigkeit und Kohlensäure ungemein leicht aus der Luft an —, dass es sehr schwer fallen dürfte, eine solche Menge abzuwägen, die genau 56 g *KOH* entspricht; hierzu kommt noch, dass ein chemisch reines trockenes Aetzkali einen verhältnissmässig hohen Preis haben würde. Bei der Herstellung von Normalkalilauge kann man daher nicht in der gleichen Weise verfahren, wie bei der Herstellung von Normaloxalsäure.

Man geht hierbei von einer kohlenstofffreien, möglichst reinen Kalilauge aus und operirt folgendermaassen. Man misst eine bestimmte Menge, etwa 10 ccm von dieser Kalilauge, die stärker sein muss als eine Normallauge, mit einer Pipette ab, verdünnt mit Wasser, setzt einige Tropfen eines Indicators zu und lässt aus einer Bürette bis zur Endreaction Normaloxalsäure zufließen. Da beim ersten Mal leicht zuviel Normalsäure verbraucht wird, so wiederholt man den Versuch noch 1 bis 2 Mal, d. h. so oft, bis bei 2 Titrationen genau übereinstimmende Werthe gefunden werden. Durch einfache Rechnung findet man alsdann, in welchem Verhältnisse die Kalilauge zu verdünnen ist, um Normalkalilauge zu erhalten.

Beispiel. 10 ccm Kalilauge verbrauchen zur Neutralisation 28 ccm Normaloxalsäure.

Berechnung. I. 1000 ccm Normalsäure enthalten das Grammäquivalent der Säure in Lösung; dieses neutralisirt das Grammäquivalent der Base, von Aetzkali also 56 g *KOH*. 1 ccm Normalsäure neutralisirt das Milligrammäquivalent der Base, also 0,056 g *KOH*; die bei der Titration verbrauchten 28 ccm Normaloxalsäure zeigen somit $28 \times 0,056 \text{ g} = 1,568 \text{ g } KOH$ an. Diese Menge Aetzkali ist in den abgemessenen 10 ccm Kalilauge

enthalten. — Da 1 Liter Normalkalilauge 56 g Aetzkali enthält, so hat man nach der Proportion

$$\begin{aligned} 1,568 : 10 &= 56 : x \\ x &= 357 \end{aligned}$$

357 ccm der Kalilauge bei 17° auf 1000 ccm zu verdünnen, um 1 Liter Normalkalilauge zu erhalten.

II. Man kann auch auf Grund der folgenden Betrachtung zum Ziele kommen. Da in je 1 Liter der Normalsäuren und Normalalkalien die betreffenden Grammäquivalente gelöst sind, so müssen sich natürlich stets gleiche Volumina Normalsäure und Normalalkali entsprechen, d. h. gegenseitig sättigen. Nach der ausgeführten Titration enthalten 10 ccm der Kalilauge soviel Aetzkali gelöst, als 28 ccm Normalkalilauge, denn die 10 ccm Lauge sind ja im Stande 28 ccm Normalsäure zu neutralisiren. Um daher diese Kalilauge „normal“ zu machen, muss sie im Verhältniss 10 : 28 verdünnt werden; nach der Proportion

$$\begin{aligned} 10 : 28 &= x : 1000 \\ x &= 357 \end{aligned}$$

findet man die Menge der Kalilauge = 357 ccm, welche zur Herstellung von 1 Liter Normalkalilauge erforderlich ist. Da grössere Flüssigkeitsmengen wie 357 ccm mit den gebräuchlichen Maassgefässen¹ nicht auf den Cubikcentimeter genau abgemessen werden können und es ferner eine einfachere Operation ist, eine stärkere als eine schwächere Lauge einzustellen, so misst man zweckmässig eine grössere als die berechnete Menge Kalilauge ab, in diesem Falle etwa 360 bis 365 ccm und verdünnt diese auf 1 Liter. Die so hergestellte Lauge titirt man von Neuem; findet man dann, dass z. B. auf 10 ccm Kalilauge 10,2 ccm Normalsäure bis zur Endreaction verbraucht werden, so sind die noch vorhandenen 990 ccm Lauge nach der Proportion

$$\begin{aligned} 10 : 10,2 &= 990 : x \\ x &= 1009,8. \end{aligned}$$

auf 1009,8 ccm zu verdünnen; d. h. man hat noch 19,8 ccm Wasser aus einer Bürette zufließen zu lassen, um eine richtige Normalkalilauge

¹ Hinsichtlich der Prüfung der Messgeräte, Büretten, Pipetten, Maassflaschen, Maasscylinder etc. auf ihre Richtigkeit verweise ich auf die ausführlichen Werke über analytische Chemie. Vgl. auch J. WAGNER, Maassanalytische Studien. Habilitationsschrift. Leipzig 1898.

zu erhalten. — Aber auch jetzt hat man noch einmal die sog. Urprüfung mit der frisch hergestellten Normalkalilauge auszuführen. Die Normalkalilauge ist von Zeit zu Zeit auf ihre Richtigkeit zu prüfen, entweder mit Normaloxalsäure oder einer genau abgewogenen Menge reiner krystallisirter Oxalsäure (1 bis 2 g). Die letztere Einstellung, als die sicherste, ist vorzuziehen.

Normal-Schwefelsäure, die im Liter 49 g SO_4H_2 enthalten muss, wird mit einer vorher auf ihre Richtigkeit geprüften Normalkalilauge eingestellt; man verdünnt Schwefelsäure mit soviel Wasser, dass eine 8 bis 10%ige Säure resultirt und bestimmt den Gehalt derselben an SO_4H_2 mit der Normalkalilauge; man hat dann so zu verdünnen, dass sich genau gleiche Volumina der Schwefelsäure und Normalkalilauge absättigen.

Normal-Salzsäure, welche im Liter 36,5 g HCl enthalten muss, wird ebenfalls mit einer vorher auf ihre Richtigkeit geprüften Normalkalilauge eingestellt.

Die Einstellung der Normalsalzsäure nach FLEISCHER mit Calciumcarbonat und Halbnormalammoniak bietet keine Vortheile, ist zudem ziemlich umständlich und zeitraubend und giebt in der Hand des Ungeübten leicht ein unrichtiges Resultat.

Die Bestimmung von Säuren und Basen.

Mit Hülfe der Normalkalilauge kann man freie anorganische und organische Säuren¹ bestimmen, wie Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure; Ameisen-, Essig-, Milchsäure; Oxal-, Wein-, Citronensäure; Benzoë- und Salicylsäure. Verdünnte Lösungen dieser Säuren können direct titirt, concentrirtere müssen aber vorher entsprechend verdünnt werden. Concentrirtere Säurelösungen dürfen nicht gemessen werden, sondern müssen genau abgewogen werden, wenn man den Säuregehalt in Gewichtsprocenten erfahren will. Oder aber man misst die Säure ab und berücksichtigt bei der Berechnung das specifische Gewicht der Lösung.

Man misst mit einer genauen Pipette oder besser einer Bürette 5 ccm der verdünnten Säure ab, fügt einige Tröpfchen eines Indicators hinzu und titirt bis zur Endreaction. Die gefundenen Werthe giebt man, wie bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen

¹ Freie Phosphorsäure lässt sich mit Normalkalilauge nicht bestimmen, weil das Salz PO_4K_2H amphotere Reaction zeigt.

stets in Procenten an. — Beispiel. 5 ccm verdünnte Schwefelsäure sollen zur Neutralisation 11,6 ccm Normal-Kalilauge verbraucht haben.

1000 ccm Normallauge sättigen das Grammäquivalent der Schwefelsäure, also 49 g SO_4H_2 .

1 ccm Normallauge sättigt somit 0,049 g SO_4H_2 und die verbrauchten 11,6 ccm Normallauge sättigen $11,6 \times 0,049 = 0,5684$ g SO_4H_2 ; diese Menge SO_4H_2 ist in 5 ccm Schwefelsäure enthalten, in 100 ccm sind also $20 \times 0,5684 = 11,37$ g SO_4H_2 .

Dieser Werth (abgerundet 11,4) stellt aber nicht die Gewichtsprocente dar; um diese zu erfahren, muss man das spezifische Gewicht der Säure mit 100 multipliciren und die so gefundene Grammmzahl, welche 11,4 g SO_4H_2 enthält, auf 100 g umrechnen. — Das spezifische Gewicht der untersuchten Schwefelsäure ist 1,1; 100 ccm derselben wiegen somit 110 g; diese enthalten nach dem Ergebniss der Titration 11,4 g SO_4H_2 ; nach

$$110 : 11,4 = 100 : x,$$

$$x = 10,37$$

enthält die Schwefelsäure 10,37 Gewichtsprocente SO_4H_2 . — Zur directen Bestimmung der Gewichtsprocente wägt man 5 oder 10 g der Schwefelsäure auf einer genauen Apothekerwaage ab und titirt die Säure mit Normal-Kalilauge.

Die Berechnung bei allen alkali- und acidimetrischen Bestimmungen ist eine ähnliche; man merke sich hierbei den folgenden Satz: Man berechne das Aequivalentgewicht der zu bestimmenden Substanz, drücke dasselbe in Milligrammen aus und multiplicire dieses Milligrammäquivalent mit der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der betreffenden Normallösung; hierdurch erfährt man den Gehalt an Säure, bezw. Base in der abgewogenen oder abgemessenen Menge der ursprünglichen Substanz, welchen Werth man in Procente umzurechnen hat.

Als Uebungsbeispiele dienen die oben angeführten Säuren, ferner Mischungen, wie Oxalsäure + $NaCl$ oder SO_4K_2 ;

Citronensäure + SO_4K_2 .

Weinsäure + $NaCl$.

In ähnlicher Weise wie die Säuren werden starke Basen maassanalytisch bestimmt; man misst 5 bis 10 ccm der Lösung der be-

treffenden Basis ab oder wägt auf einer empfindlichen Apothekerwaage 5 bis 10 g ab, verdünnt mit Wasser, fügt wenige Tropfen eines Indicators hinzu und titirt mit Normal-Schwefel- oder -Oxalsäure bis zum Eintritt der Endreaction. Als Uebungsbeispiele dienen Kali-, Natronlauge, Ammoniak, Kalkwasser, Aetzbaryt (Barytwasser). Conc. Alkalien und conc. Ammoniak verdünnt man vorher mit der 3- bis 5fachen Menge Wasser und verwendet die verdünnten Lösungen zur Titration. Vom Kalkwasser titirt man 100 bis 200 ccm mit Normal-, besser $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure.

Die Bestimmung der Alkalicarbonate.

Uebungsbeispiel: Soda, Potasche.

a) Die Restmethode, welche man in der Regel bei der Bestimmung der Alkalicarbonate anwendet, besteht darin, dass man zu dem kohlen sauren Salz überschüssige Normalsäure setzt und nach Entfernung der frei gewordenen Kohlensäure den Ueberschuss der Normalsäure mit Normal-Kalilauge zurücktitirt.

Man löst 2 bis 4 g Substanz in Wasser auf, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum (etwa 50 ccm) und misst für jeden Versuch 10 oder 20 ccm von dieser Lösung ab; zu derselben bringt man eine genau abgemessene, aber überschüssige Menge Normal-Schwefelsäure oder -Oxalsäure, kocht einige Minuten, so dass die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird, und titirt nach dem Erkalten den Ueberschuss der Säure mit Normal-Kalilauge zurück. Den Versuch wiederholt man mindestens noch einmal.

Berechnung. Zieht man die beim Zurücktitiren verbrauchten Cubikcentimeter Normallauge von der Anzahl der abgemessenen Cubikcentimeter Normalsäure ab, so erfährt man die Säure in Cubikcentimetern, welche vom Alkalicarbonat verbraucht worden ist.

Das Aequivalentgewicht vom Kaliumcarbonat = $\frac{CO_3 K_2}{2} = 69$.

„ „ „ „ Natriumcarbonat = $\frac{CO_3 Na_2}{2} = 53$.

b) Die directe Bestimmung. Man verdünnt 10 oder 20 ccm der dargestellten Carbonatlösung mit ziemlich viel Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt einige Tropfen Luteollösung hinzu, lässt in die kochend heisse Flüssigkeit bis zur Entfärbung möglichst rasch die Normalsäure zufließen und kocht nochmals auf; sollte sich

die Flüssigkeit hierbei wieder gelb färben, so genügen meist 1 bis 2 Tropfen Normalsäure bis zur bleibenden Entfärbung.

Oder man fügt zur warmen, nicht kochend heißen Lösung des Carbonates Cochenilletinctur bis zur violettrothen Färbung und lässt Normalsäure bis zum Farbumschlag zufließen.

Die Bestimmung von Carbonaten der Erdalkalimetalle.

Beispiele: $CO_3Ba + NaCl$

$CO_3Ca + NaCl$.

Man versetzt etwa 1 g Substanz mit einer überschüssigen, genau abgemessenen Menge Normal-Salzsäure, verdünnt mit etwa der doppelten Menge Wasser und erhitzt die erhaltene Lösung unter zeitweiligem Umrühren auf etwa 60—70° so lange, bis die Kohlensäure vollständig verjagt ist. Nach dem Erkalten bestimmt man die überschüssige Säure durch Titration mit Normal-Kalilauge.

Berechnung.

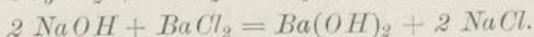
Das Aequivalentgewicht von Baryumcarbonat = $\frac{CO_3Ba}{2} = 95$.

„ „ „ „ Calciumcarbonat = $\frac{CO_3Ca}{2} = 50$.

Die Bestimmung fixer und kohlenaurer Alkalien neben einander.

Beispiele: Rohsoda. Gemisch von Sodalösung + Natronlauge.

Versetzt man eine Mischung von ätzenden und kohlenauren Alkalien mit Baryumchlorid, so wird eine dem vorhandenen Carbonat entsprechende Menge Baryumcarbonat gefällt und eine dem fixen Alkali äquivalente Menge Baryumhydroxyd geht in Lösung:



Ausführung. Man fällt die heisse Lösung von 1 bis 2 g Substanz mit heisser Baryumchloridlösung im Ueberschuss aus, filtrirt rasch durch ein Doppelfilter ab und wäscht den Niederschlag von Baryumcarbonat so lange aus, bis die abtropfende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr bläut. Dann bringt man den Niederschlag sammt Filter in das Becherglas, in welchem man die Fällung ausgeführt hat, zurück, fügt Normal-Salzsäure im Ueberschuss hinzu und verfährt wie bei der Bestimmung der Erdalkalicarbonate.

Die verbrauchte Normal-Salzsäure rechnet man natürlich direct auf Natriumcarbonat und nicht auf Baryumcarbonat aus.

Das erhaltene Filtrat, das Baryumhydroxyd enthält und sich durch die Kohlensäure der Luft alsbald trübt, wird mit einer gemessenen überschüssigen Menge Normal-Salzsäure versetzt, zur Verjagung der Kohlensäure erwärmt, dann der Säureüberschuss mit Normal-Kalilauge zurücktitrirt. Zieht man die verbrauchte Menge Normal-Kalilauge von der verwendeten Salzsäure ab, so erfährt man die durch den Aetzbaryt verbrauchte Menge Säure, welche man auf Aetznatron und nicht auf Baryt umrechnet.

Bei Uebungsbeispielen controlirt man sich am besten selbst, indem man in einer zweiten Portion ursprünglicher Substanz die Gesamttalkalinität nach der Restmethode bestimmt. Die für die Neutralisation von Aetznatron und Natriumcarbonat zusammen verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure müssen dann mit den zur Bestimmung des Gesamttalkalis erforderlichen gut übereinstimmen.

Die Bestimmung der Erdalkalimetalle in löslichen Salzen.

Beispiel: $[BaCl_2 + 2 H_2O] + NaCl$.

Man erhitzt die Lösung von 1 bis 2 g Substanz zum Sieden, fügt heisse Sodalösung im Ueberschuss hinzu, kocht nochmals auf, filtrirt ab und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser so lange aus, bis die abtropfende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr bläut. Den Niederschlag bringt man sammt Filter in das Becherglas, in dem man die Fällung ausgeführt hat, zurück, fügt eine überschüssige und abgemessene Menge Normal-Salzsäure hinzu und erwärmt unter Umrühren zur Verjagung der Kohlensäure; im Uebrigen verfährt man wie bei der Bestimmung der Carbonate der Erdalkalimetalle. Aequivalentgewicht von Baryum = $\frac{Ba}{2} = 68,7$, von Calcium = $\frac{Ca}{2} = 20$.

Die Bestimmung des Ammoniaks in Salzen.

Beispiele: $[(SO_4)_2 Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$;
 $[(SO_4)_2 Mn(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$;

ebenso können Kupfer-, Zink-, Magnesium-, Kobalt-, Nickelammoniumsulfat zu derartigen Mischungen benützt werden.

Das Ammoniak bezw. Ammonium (NH_4) in Salzen wird fast ausschliesslich in der Weise bestimmt, dass man die betreffende Substanz mit überschüssiger Kalilauge destillirt, das übergehende Ammoniak in einer abgemessenen und überschüssigen Menge Normal-Schwefel- oder -Oxalsäure auffängt und den Ueberschuss der Säure zurücktitrirt. — Für die Destillation dient der folgende Apparat (Fig. 10).

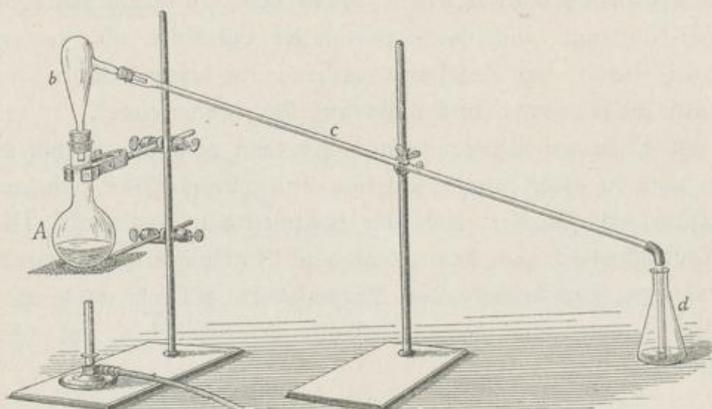


Fig. 10.

A ist ein Destillationskolben, am besten ein Rundkolben, von $\frac{3}{4}$ bis 1 Liter Inhalt; derselbe ist mit einem Gummistopfen gut verschlossen, in dessen Oeffnung sich der Aufsatz *b* befindet, der mit dem Luftkühlrohr *c* luftdicht verbunden ist; dieses Kühlrohr ist ungefähr 1 m lang und steht in Verbindung mit einer knieförmig gebogenen Glasröhre, welche in die Säure der Vorlage *d* etwa 1 cm tief eintaucht. Als Vorlage verwendet man zweckmässig einen Erlenmeyerkolben von 200 bis 300 ccm Inhalt. In die Vorlage *d* bringt man eine mit der Bürette (nicht Pipette) genau abgemessene Menge Normal-Oxalsäure oder Normal-Schwefelsäure; in den meisten Fällen werden 20 bis 30 ccm Normal-Säure zur Neutralisation des übergehenden Ammoniaks ausreichend sein, so dass noch Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Von der betreffenden Substanz wägt man hierauf 1 bis 2 g ab, bringt sie in den Destillationskolben *a*, fügt zuerst 100 bis 120 ccm Wasser hinzu, dann etwa 40 ccm Kalilauge, schliesst den Kolben sofort, damit kein Ammoniak in die Luft entweichen kann und beginnt mit der Destillation. Man hält die Flüssigkeit 30 bis

40 Minuten lang im lebhaften Sieden; dann ist man sicher, dass alles Ammoniak in die Vorlage überdestillirt ist und hat man nicht nöthig, die Vorlage zu wechseln und eine weitere Menge Destillat aufzusammeln. — Will man die Destillation unterbrechen, so lüftet man zunächst den Stopfen von *a* und nimmt erst dann die Flamme unter dem Destillationsgefäß weg; andernfalls würde nämlich die Flüssigkeit der Vorlage in den Destillationskolben zurücksteigen. Das Kühlrohr *c*, nicht aber der Aufsatz *b* wird gut ausgespült und im erkalteten Destillate die überschüssige Säure mit Normal-Kalilauge bestimmt. Als Indicatoren kann man bei dieser Titration Lackmустinctur, Rosolsäure- oder Luteollösung verwenden, nicht aber Phenolphthaleïn. — Um sich davon zu überzeugen, dass alles Ammoniak überdestillirt ist, versetzt man einen Theil des filtrirten Destillationsrückstandes von A mit NESSLER's-Reagens; es darf sich hierbei kein gelbrother oder rother Niederschlag bilden, andernfalls ist nicht alles Ammoniak überdestillirt und somit eine neue Bestimmung nötig.

Berechnung. Man subtrahirt die beim Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter Normallauge von den angewandten Cubikcentimetern Normalsäure und multiplicirt den Rest mit dem Milligrammäquivalent des Ammoniak = [0,017] oder des Ammoniums = [0,018], um zu erfahren, wie viel Gramm NH_3 bzw. NH_4 in der abgewogenen Menge Substanz enthalten sind.

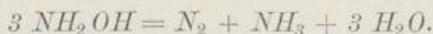
Diese Methode der Bestimmung des Ammoniaks in Salzen giebt recht befriedigende Resultate, wenn man in der angegebenen Weise arbeitet und die verwendeten Normallösungen mit der grössten Genauigkeit herstellt. Es empfiehlt sich die Normallösungen vor dem Versuch auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Man untersucht mit einer genau abgewogenen Menge reiner krystallisirter Oxalsäure [0,5 bis 1,5 g], ob die Kalilauge noch normal ist, resp. bestimmt man den Wirkungswerth derselben und mit dieser Kalilauge von genau bekanntem Gehalt vergleicht man alsdann die Normalsäure, welche man für den Versuch verwendet.

Es ist nicht nöthig, dass das Ammoniak im Kolben mit angesetzttem LIEBIG'schen Kühler abdestillirt wird, denn ein Verlust an Ammoniak tritt niemals ein, wenn die Vorlage eine genügende Menge Schwefel- oder Oxalsäure enthält und das Zuleitungsrohr stets in die Säure eintaucht; das Ammoniak wird sofort von der Säure gebunden.

Die Bestimmung der Salpetersäure in Salzen nach Ulsch.

Beispiel: $NO_3K + SO_4K_2$.

Salpetersäure wird durch nascirenden Wasserstoff sowohl in saurer als alkalischer Lösung zu Ammoniak reducirt; man kann dann aus der Menge des gebildeten Ammoniaks die Menge an vorhandener Salpetersäure berechnen. Bei der Reduction in alkalischer Lösung durch Eisenfeile und Zinkstaub entstehen immer geringe Mengen von Hydroxylamin (NH_2OH), welches bei längerer Destillation in Ammoniak, Stickstoff und Wasser zerfällt:



Aus diesem Grunde fällt das Resultat zu niedrig aus. Nach ULSCH wird die Salpetersäure ohne Bildung von Zwischenproducten quantitativ zu Ammoniak reducirt, wenn man die Reduction bei Siedetemperatur in schwefelsaurer Lösung mit reducirtem Eisen (Ferrum hydrogenio reductum) ausführt.

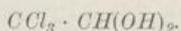
Ausführung. Man löst in einem Rundkolben von etwa 500 ccm Inhalt 0,1 bis 0,2 g Substanz in 10 bis 15 ccm Wasser auf, fügt 5 bis 8 g reducirtes Eisen und 10 ccm Schwefelsäure von specifischem Gewicht 1,35 (= Säure von 45 Proc. SO_4H_2) hinzu. In die Oeffnung des Kolbens hängt man ein unten zugeschmolzenes Glastrichterchen, welches zum Theil mit Wasser angefüllt wird; man erhitzt nun den Kolben zunächst mit kleiner Flamme, so dass die Flüssigkeit innerhalb 5 Minuten zum schwachen Sieden kommt und hält die mässig schäumende Flüssigkeit noch weitere 5 Minuten auf Siedetemperatur. Hierauf verdünnt man mit 100 ccm Wasser, macht die saure Flüssigkeit mit etwa 40 ccm Natronlauge alkalisch und verschliesst den Kolben sofort mit dem Stopfen, der den Aufsatz trägt, welcher mit dem Kühlrohr und der Vorlage des Ammoniak-Destillationsapparates in Verbindung steht. Schon vorher hat man die Vorlage mit 30 bis 40 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure (oder -Oxalsäure) beschickt. Bei lebhaftem Kochen der Flüssigkeit ist die Destillation in 30 bis 40 Minuten beendigt. Nach völligem Erkalten wird die überschüssige Säure in der Vorlage mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zurücktitrirt.

Berechnung. Man subtrahirt die beim Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normallauge von der abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -Normalsäure und multiplicirt den Rest mit 0,0062, um

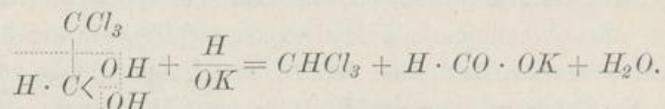
kann auch umgekehrt den Weinstein in überschüssiger Normal-Kalilauge lösen und den Ueberschuss derselben mit Normalsäure zurücktitriren.

Berechnung. Anzahl Cubikcentimeter Normallauge minus Anzahl Cubikcentimeter Normalsäure ergibt die Cubikcentimeter Normallauge, welche vom Weinstein zur Bildung des neutralen weinsauren Kaliums verbraucht worden sind; das Aequivalentgewicht des Weinstein = $C_4H_5O_6K = 188$; 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht somit 0,188 g Weinstein.

Die Bestimmung des Chloralhydrates.



Chloralhydrat wird durch Kalilauge in Chloroform und ameisensaures Kalium, ein neutral reagirendes Salz zerlegt.



Man bringt 2 bis 3 g Chloralhydrat in eine abgemessene, auf jeden Fall überschüssige Menge Normal-Kalilauge, die sich in einer geräumigen Kochflasche befindet und schüttelt tüchtig durch, so dass die Zersetzung des Chloralhydrates eine vollständige ist; die überschüssige Normallauge wird dann mit Normal-Schwefelsäure zurücktitriert. Am besten führt man diesen Versuch in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Flasche aus.

Berechnung. Nach obiger Gleichung entspricht 1 Molekül Aetzkali 1 Molekül Chloralhydrat, dessen Aequivalentgewicht somit $C_2H_3Cl_3O_2 = 165,5$ ist; 1 ccm Normalkali zeigt somit 0,1655 g Chloralhydrat an.

Die Bestimmung der Acidität des Weins.

Bei der Bestimmung der Acidität von Wein wie auch vom Bier hat man zwischen der „Gesamtsäure“, „flüchtigen Säure“ und der „nicht flüchtigen Säure“ zu unterscheiden. Die sauer reagirenden Bestandtheile des Weins sind Weinstein, Weinsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure; der Einfachheit halber berechnet man die Gesamtsäure auf Weinsäure und die „flüchtige Säure“, die im Wesentlichen aus Essigsäure besteht, auf diese.

I. Zur Bestimmung der freien Säuren, d. h. der Gesamtmenge der sauer reagierenden Bestandtheile des Weins werden nach BARTH 20 ccm Wein mit etwas Lackmustinctur versetzt — bei Rothweinen ist dieser Zusatz nicht nöthig, der übrigens nur den Zweck hat, das Nahen des Neutralisationspunktes anzuzeigen —, dann wird so lange $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zufließen gelassen, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem empfindlichen rothen Lackmuspapier eine bleibende blaue Zone hervorruft. Da das Äquivalentgewicht der Weinsäure $\frac{C_4H_6O_6}{2} = 75$ ist, so sättigt 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge 0,0075 g Weinsäure.

II. Zur Bestimmung der flüchtigen Säure werden 50 ccm Wein im Wasserdampfströme so lange destillirt, bis etwa 200 ccm Destillat aufgesammelt sind; dann kann man die Destillation als beendet ansehen. Im Destillate wird die Säure unter Zusatz von Phenolphthaleïn als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bestimmt und als Essigsäure berechnet. $C_2H_4O_2 = 60$.

III. Die Menge der „nicht flüchtigen Säuren“ findet man, indem man diejenige Menge Weinsäure, welche der nach II gefundenen Essigsäure äquivalent ist, von der als Weinsäure berechneten „Gesamtsäure“ (von I) abzieht. 0,006 g Essigsäure sind 0,0075 g Weinsäure äquivalent.

II.

Die maassanalytischen Bestimmungen mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Oxydimetrie.

Kaliumpermanganat MnO_4K ist bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ein kräftig wirkendes Oxydationsmittel; das Oxydationsverhalten desselben ist hierbei ein ganz constantes; aus zwei Molekülen Kaliumpermanganat werden in schwefelsaurer Lösung fünf Atome Sauerstoff verfügbar, welche zur Oxydation oxydabler Substanzen dienen können:

