

II. TEIL.

Massanalyse.

(Volumetrische oder Titriranalyse.)

Einleitung.

Bei der Gewichtsanalyse werden, wie wir gesehen haben, die Bestandteile der zu analysirenden Verbindung durch eine Reaktion in eine passende Form übergeführt, und die Menge des Endproduktes dieser Reaktion durch Wägung ermittelt. Die massanalytische Bestimmung einer Substanz dagegen beruht darauf, dass man ermittelt, wieviel einer bestimmten Substanz mit dem zu analysirenden Körper in Reaktion tritt. Will man beispielsweise das Chlor im Chlornatrium gewichtsanalytisch bestimmen, so führt man dasselbe durch Zusatz von Silbernitrat in Chlorsilber über, wägt dieses und berechnet aus der Menge des AgCl die des Cl. Dieselbe Reaktion, die nach der Gleichung



verläuft, benutzt man bei der massanalytischen Bestimmung des Chlors nur mit dem Unterschied, dass man hier nicht die Menge des gebildeten Chlorsilbers bestimmt, sondern feststellt, wieviel Silbernitrat in Reaktion treten muss, um sämtliches Chlor in Chlorsilber überzuführen.

Für gewöhnlich verfährt man bei der Massanalyse in der Weise, dass man eine Lösung, deren Gehalt an wirksamer Substanz (Titer) vorher genau festgestellt ist, auf die zu analysirende Substanz einwirken lässt, und mittels passender Messgefäße ermittelt, wie viele Cubikcentimeter dieser Lösungen zur Vollendung

einer Reaktion, zur Erzielung eines chemischen Effectes nötig sind. Die Massanalyse führt rascher und einfacher zum Ziele als die Gewichtsanalyse, die Zahl der Titrirmethoden jedoch, die an Genauigkeit mit den gewichtsanalytischen wetteifern können, ist eine verhältnismässig geringe. Für die Praxis hat die volumetrische Analyse in Folge der Einfachheit der Ausführung und des geringen Zeitaufwandes, welchen die meisten massanalytischen Methoden erfordern, ausserordentlichen Wert.

Messgefässe.

Als Einheit des Volumens der Flüssigkeit dient der Cubikcentimeter, 1000 ccm = 1 Liter. Alle bei der Massanalyse verwendeten Gefässe beziehen sich auf diese Volumeneinheit. Dieselben führen den Namen: Büretten, Pipetten, Messkolben und Messcylinder. Sie müssen alle graduirt sein, d. h. man muss an ihnen ablesen können, wie viele Cubikcentimeter sie fassen. Die Graduierung geschieht mit Wasser bei einer Temperatur von 17,5° C. (= 14° R.).

a) Büretten. Die Bürette ist im allgemeinen eine cylindrische Glasröhre von verschiedener Länge und verschiedenem Durchmesser, welche in $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ ccm geteilt ist. Man unterscheidet zwei Arten von Büretten, die Mohr'sche (Ausflussbürette) und die Gay-Lussac'sche (Ausgussbürette); erstere verwendet man in der Regel, letztere nur bei Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen, z. B. Jod- oder Kaliumpermanganatlösung. Bei der Mohr'schen Bürette Sorge man für gute Kautschukverschlüsse und Klemmen, damit man nicht durch Abtropfen der Flüssigkeit Verluste erleidet, sowie für ein enges Ausflussröhrchen, aus welchem sich die Luft leicht verdrängen lässt. Die Gay-Lussac'sche Bürette muss eine Ausflussöffnung haben, in welcher kein Tropfen der Flüssigkeit durch Capillarität haften bleiben kann. An Stelle der letzteren benützt man auch Mohr'sche Büretten mit Glashahn; letzterer muss ohne Dichtungsmittel (Fett) schliessen.

Ueber das Ablesen. Hat man aus der Bürette Flüssigkeit abgelassen, so warte man mit dem Ablesen des Flüssigkeitsstandes, bis die in der Bürette bleibende Flüssigkeit zusammengelaufen ist und das Niveau derselben sich nicht mehr ändert,

Dann halte man die Gay-Lussac'sche Bürette frei mit dem Daumen und Zeigefinger in senkrechter Lage, bringe das Flüssigkeitsniveau in gleiche Höhe mit dem Auge und bestimme dann den Stand der Flüssigkeit. Gegen die Mohr'sche Bürette stelle man sich ebenfalls so, dass das Auge mit dem Flüssigkeitsniveau sich auf gleicher Höhe befindet. Man gewöhne sich, stets in gleicher Weise abzulesen, d. h. stets den nämlichen Teil des Meniscus der Flüssigkeit zum Ablesen zu wählen. Unter Meniscus versteht man die concave Oberfläche, welche eine in Röhren befindliche Flüssigkeit in Folge ihrer Adhäsion an der Gefässwand bildet. Das genaue Ablesen wird durch die Anwendung eines zur Hälfte mit schwarzem Papier beklebten Stückchens weissen Pappendeckels erleichtert, welches man mit dem schwarzen Teile nach unten an der Bürette so befestigt, dass das Flüssigkeitsniveau ein wenig (2—3 mm) über der Grenzlinie von Schwarz und Weiss steht und dadurch auf dem weissen Streifen in Folge des Reflexes ein deutlich schwarzes Segment erscheint. Man liest dann bei durchsichtigen Flüssigkeiten nach dem Stande des untersten Teiles des Segmentes ab. Bei dunklen Flüssigkeiten, z. B. Jodlösung, wählt man zweckmässig den oberen Rand des Meniscus zum Ablesen.

Sollten bei dem Entleeren der Bürette einzelne Tropfen der Flüssigkeit an den Wänden festhaftend bleiben, so reinige man die Bürette mit Aether, um vorhandenes Fett zu entfernen, oder bei anderen Verunreinigungen mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. bei Mangandioxyd mit schwefliger Säure. Auch eine heisse Mischung von Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure reinigt die Büretten sehr gut.

b) Pipetten. Man unterscheidet Voll- und Messpipetten.

Die gewöhnlichen oder Vollpipetten sind Glasröhren, welche in der Mitte bauchförmig erweitert und unten zu einer Ausflussspitze verengt sind. Sie fassen ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen, welches auf ihnen angegeben ist. An dem oberen Teile der Pipette bezeichnet eine Marke, wie weit das betreffende Volumen reicht. Die Pipetten werden benützt, um eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter (5, 10, 50, 100 etc.) aus einem Gefässe herauszunehmen. Man taucht sie zu diesem Zwecke trocken in die betreffende Flüssigkeit, saugt am oberen Ende schwach, bis die Flüssigkeit

etwas über die Marke am Halse der Pipette emporgestiegen ist, bedeckt dann das obere Ende rasch mit dem Zeigefinger und bringt die aus dem Gefässe gezogene Pipette auf Augenhöhe. Jetzt lässt man durch vorsichtiges Lüften des Fingers die Flüssigkeit bis zur Marke abtropfen, drückt den Finger wieder fest auf und lässt schliesslich die Flüssigkeit in das betreffende Gefäss ausfliessen. Man entfernt dann die Pipette, ohne sie abzustreifen oder auszublasen. Soll sie abgestreift werden, so ist dies auf der Pipette ausdrücklich angegeben, z. B. „auf Abstrich 30 Sekunden“; man müsste in diesem Falle nach dem Abfliessen der Flüssigkeit aus der Pipette 30 Sekunden warten und dann die Tropfen, welche sich unten angesammelt haben, an der Wand des Gefässes abstreifen.

Die Messpipetten sind enge, cylindrische Röhren, welche in der Regel in $\frac{1}{10}$ ccm geteilt sind und hauptsächlich dazu dienen, kleine Flüssigkeitsvolumina abzuziehen.

c) **Messkolben.** Diese sind Kolben von dünnem Glase mit langem, engem Halse und eingeschliffenem Glasstopfen. Auf dem Halse ist durch eine Marke angegeben, wie weit das betreffende Flüssigkeitsvolum reicht. Man benützt Messkolben von 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ etc. Liter Inhalt. Man muss sie vorsichtig handhaben und nur auf dem Wasserbade erhitzen. Sie dienen zur Herstellung der titrirten Lösungen.

d) **Messcylinder.** Diese unterscheiden sich, abgesehen von ihrer Form, von den Messkolben dadurch, dass auf ihnen alle grösseren Bruchteile eines Liters, meistens von je 10 ccm, angegeben sind. Sie dienen hauptsächlich dazu, Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen, wenn es auf absolute Genauigkeit nicht ankommt, sowie zur Herstellung von Flüssigkeiten, deren Gehalt erst genau festgestellt werden muss.

Titerflüssigkeiten.

Unter Titer versteht man den bekannten Gehalt einer Flüssigkeit an wirksamer Substanz. Eine Flüssigkeit, deren Titer bestimmt worden ist, nennt man Titerflüssigkeit. Man hat für die einzelnen Methoden verschiedene Titerflüssigkeiten nötig. Man unterscheidet Normallösungen und empirische Lösungen.

Normallösung nennt man eine Titerflüssigkeit, welche in einem Liter so viel Gramme der betreffenden Substanz enthält, als deren Aequivalentgewicht (?) beträgt. Eine Normal Silberlösung erhält man demnach, wenn 108 g Silber (genauer 107,934 g) in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zum Liter verdünnt werden; diese Lösung enthält in 1 ccm den tausendsten Teil des Atomgewichtes des Silbers in Grammen, d. i. 0,108 g Ag. Eine Zehntelnormalsilberlösung erhält man, wenn man nur den zehnten Teil davon, also 10,8 g Silber löst; diese enthält in 1 ccm 0,0108 g Ag. — Eine Normalsalzsäure enthält 36,5 g (genau 36,4537), eine $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure 3,65 g Chlorwasserstoff im Liter. Normalschwefelsäure enthält im Liter die Hälfte des Molekulargewichtes, d. i. 49 g, weil der Wirkungswert der zweibasischen Schwefelsäure doppelt so gross als derjenige der Salzsäure ist.

Empirische Lösungen nennt man solche, deren Gehalt an wirksamer Substanz in keinem einfachen Verhältniss zum Aequivalent der Substanz steht. In der Regel zieht man Normallösungen vor.

Zur Herstellung der Titerflüssigkeiten bedient man sich der Messkolben. Man bringt zu diesem Zweck die abgewogene Menge der Titersubstanz mittels eines Trichters in den auf Glanzpapier stehenden Kolben, löst in Wasser, lässt wenn nötig die Lösung sich bis zur Zimmertemperatur abkühlen oder erwärmen und füllt dann den Kolben unter öfterem Umschütteln mit Wasser bis etwas unterhalb der am Halse befindlichen Marke; schliesslich lässt man vorsichtig tropfenweise Wasser zufließen, bis der unterste Teil des Meniscus der Flüssigkeit, während der Kolben auf Augenhöhe gehalten wird, eben auf der Marke aufsteht. Besteht die Marke aus zwei Strichen, so stelle man auf den unteren ein.¹⁾ Nachdem man den Stopfen auf den Kolben gesetzt hat, schüttelt man längere Zeit tüchtig um und bewahrt die jetzt zum Gebrauche fertige Flüssigkeit in Stöpselflaschen (nicht im Messkolben selbst!) auf. Es ist zweckmässig, die zur Aufbewahrung der Normallösungen dienenden Flaschen

1) Wenn der Kolben bis zur unteren Marke gefüllt ist, so besitzt sein Inhalt das Volum, welches auf dem Kolben angegeben ist; ist er bis zur oberen Marke angefüllt, so entspricht das ausfliessende Flüssigkeitsquantum der Angabe.

mit Etiquetten zu versehen, auf welchen der Titer der betreffenden Lösungen, sowie die Coëfficienten für die entsprechenden Substanzen verzeichnet sind.

Manche Substanzen lassen sich nicht so rein oder so trocken erhalten, um sie mit der für die Herstellung von Normallösungen nötigen Genauigkeit abwägen zu können. In diesem Falle wägt man in der Regel etwas mehr von der betreffenden Substanz, als erforderlich ist, annähernd ab und erhält nach der Auflösung zum Liter eine Flüssigkeit, deren wahrer Gehalt an Titersubstanz erst durch eine Normallösung oder eine Gewichtsanalyse ermittelt werden muss. (Näheres im speciellen Teil.)

Die wichtigsten massanalytischen Methoden.

I. Herstellung von $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure mittels Natriumcarbonat.

1 Liter $\frac{1}{10}$ -HCl enthält 3,65 g HCl.

Man geht von reiner, concentrirter Salzsäure aus und bestimmt zunächst mittels des Aräometers deren specifisches Gewicht, woraus sich nach folgender Tabelle der Gehalt an Chlorwasserstoff annähernd ermitteln lässt.

100 Gewichtsteile Säure enthalten HCl	Specifisches Gewicht bei 15°
20,91	1,105
23,72	1,120
25,0	1,124
25,96	1,131
28,54	1,141
29,72	1,150
31,50	1,159
34,24	1,173
36,63	1,184
38,67	1,194
40,45	1,202

Hat man z. B. ein spec. Gewicht von 1,19 gefunden, so liegt eine Salzsäure vor, welche, wie man durch Interpolation findet, circa 38% Chlorwasserstoff enthält, d. h. in je 100 Teilen befinden sich 38 Teile HCl und 62 Teile H₂O. Vorläufig stellt man nun eine Salzsäure dar, welche einen etwas höheren Gehalt an Chlorwasserstoff besitzt als $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure. Letztere enthält im Liter 3,65 g HCl. Aus der Proportion $100:38 = x:3,65$ folgt, dass $x = 9,6$ g der zum Ausgangspunkt gewählten Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 zum Liter zu verdünnen sind. Man wägt daher etwa 10 g davon ab, bringt sie in den Mischcylinder, verdünnt mit Wasser zu 1 Liter und mischt die Flüssigkeit durch Schütteln.

Nun wird eine ziemlich genaue Gehaltsbestimmung dieser Säure vorgenommen. Man bedient sich dabei reinen kohlen-sauren Natriums. 20–25 g reinstes krystallisiertes Salz des Handels werden in höchstens der doppelten Menge Wasser gelöst, filtrirt und mit gut gewaschenem Kohlensäuregas gesättigt. Das nach längerer Zeit als feinpulveriger Niederschlag ausfallende saure kohlensaure Natrium wird an der Pumpe abgesaugt, einige Male mit kaltem Wasser gedeckt, dann getrocknet und zuletzt im Platintiegel langsam zu gelindem Glühen erhitzt. Man lässt im Exsiccator erkalten. Ungefähr 1 g des reinen Salzes wird bis auf die vierte Decimalstelle genau abgewogen, in ein 100 Cubikcentimeterkölbchen gebracht, in Wasser gelöst und bis zur Marke gefüllt.

Je 20 ccm dieser Lösung werden herauspipettirt, in ein auf weisser Unterlage befindliches Becherglas gebracht und mit wenigen Tropfen Methylorangefärbung (1:1000) oder Cochenilletinctur vermischt. Die einzustellende Salzsäure lässt man aus einer Bürette so lange unter fortwährendem Umrühren zufließen (die linke Hand am Quetschhahn, in der rechten den Glasstab), zuletzt vorsichtig und tropfenweise, bis die Farbe der Lösung eben in Rosenrot bzw. Gelb übergegangen ist. Das beste Kriterium für die Endreaktion ist die Unmöglichkeit, die Einfallstelle des letzten Tropfens der Farbe nach zu erkennen. — Man wiederholt den Versuch, bis man übereinstimmende Resultate hat.

Berechnung. Gesetzt, die abgewogene Menge Natriumcarbonat betrage 1,0520 g, so würden der Neutralisation mit Salz-

säure dann unterworfen je 0,2104 g. Da das Aequivalentgewicht 53 g des Na_2CO_3 1000 ccm Normalsalzsäure entspricht, so entsprechen 5,3 g Na_2CO_3 1000 ccm $\frac{1}{10}\text{-HCl}$, und die zur einzelnen Titration angewandte Menge von 0,2104 g (nach der Proportion 5,3:1000 = 0,2104:x) 39,6 ccm $\frac{1}{10}\text{-HCl}$. Angenommen, dass zu den einzelnen Titrationen 37 ccm erforderlich waren, so heisst das, dass in 37 ccm der einzustellenden Salzsäure so viel Chlorwasserstoff enthalten ist, als in 39,6 ccm enthalten sein soll. Man muss daher je 37 ccm mit 2,6 ccm Wasser verdünnen um $\frac{1}{10}$ -Normalsäure zu erhalten. Man berechnet nun, wie viel Wasser einer grösseren Säuremenge zugefügt werden muss, führt die Verdünnung aus und controlirt durch eine wiederholte Titration mit Natriumcarbonat.

Die so eingestellte Salzsäure ist für viele Zwecke brauchbar; noch genauer wird die Titerstellung mit Silberlösung als Grundlage, s. S. 63.

II. Gay-Lussac'sche Silberbestimmungsmethode.

Princip. Bringt man zu verdünnter Salzsäure oder löslichen Chloriden nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Silbernitratlösung zu, so fällt sofort weisses unlösliches Chlorsilber nieder, das sich durch Schütteln leicht zusammenballt, wodurch die überstehende Flüssigkeit völlig klar wird. Setzt man nun wieder wenig Silberlösung zu, so zeigt sich in der klaren Flüssigkeit neuerdings eine wolkige Trübung von Chlorsilber. Klärt man die Flüssigkeit durch Schütteln und fährt abwechselnd mit dem Zusatz von Silberlösung und Schütteln fort, so kommt man schliesslich auf einen Punkt, wo ein erneuter Zusatz von Silberlösung in der klaren Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorruft. Diesen Vorgang, der natürlich ebenso verläuft, wenn man umgekehrt verfährt, d. h. zu einer Silberlösung Salzsäure oder eine lösliche Chlorverbindung, z. B. Chlornatrium, bringt, hat Gay-Lussac zur massanalytischen Bestimmung sowohl des Silbers als löslicher Chlorverbindungen benützt und dadurch eine der genauesten und nicht bloss für die Wissenschaft, sondern auch für die Praxis (Münzlaboratorien etc.) wertvollsten Titrirmethoden geschaffen. Diese Methode, welche eigentlich unter die später zu besprechenden Fällungsanalysen einzureihen wäre, wird aus Zweckmässigkeitsgründen gleich hier abgehandelt.

Vorbereitende Arbeiten. Als Normalflüssigkeit verwendet man $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung, welche aus möglichst reinem Silber dargestellt wird. Man löst 3 Markstücke (hat man nur $\frac{1}{2}$ Liter nötig, die Hälfte) in Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure, wäscht das gebildete Chlorsilber heiss aus (Controle?), rührt es mit Wasser an und setzt überschüssiges reines Alkali zu. Hierauf erhitzt man in einer Porzellanschale zum Sieden und trägt von Zeit zu Zeit Traubenzucker in kleinen Stückchen ein. Das Chlorsilber wird hiedurch zu metallischem Silber reducirt, welches sich als schwere körnige graue Masse zu Boden setzt. Man achte darauf, dass die Flüssigkeit stets alkalisch reagirt und nur eine zur Reduction eben genügende Menge Traubenzucker zugesetzt wird. Nach der völligen Abscheidung des Silbers wäscht man durch Decantiren mit heissem Wasser aus (Controle?) und behandelt eine kleine Menge des erhaltenen Metalls unter Erwärmen mit etwas reiner chlorfreier Salpetersäure. Wenn hiedurch keine klare Lösung erzielt wird, sondern noch unlösliches Chlorsilber zurückbleibt, so war die Reduction eine unvollkommene und muss durch erneuten Zusatz von Alkali und Traubenzucker zu Ende geführt werden. Das reine Silber wird getrocknet, auf der Handwage gewogen und mit einer Lösung von Borax und Salpeter (5% vom Gewichte des Silbers geglühter Borax und 0,5% Salpeter) befeuchtet, worauf man das Gemenge trocknet. Um das Silber zu schmelzen, bringt man es in kleinen Portionen auf ein Kalkstück, in welches man ein kleines Grübchen gemacht hat, und schmilzt es hier mittels des Gebläses zu einem Regulus, den man in eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Fliesspapier bedeckt ist, wirft. Das Silber wird schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, getrocknet, geglüht und in einem verswohl chliessbaren Gefässe aufbewahrt.

Darstellung der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung. Da das Atomgewicht des Silbers 107,934 g ist, so wägt man, um 1 Liter $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung zu erhalten, 10,7934 g Silber aufs Genaueste ab und bedient sich hiebei, um kleine Gewichts differenzen beim Abwägen von grösseren Silberkörnern zu heben, einer reinen guten Feile oder einer sogenannten Kneifzange mit Stahlschneiden. Das abgewogene Metall wird in einem Literkolben auf dem Wasserbade in wenig reiner Salpetersäure gelöst, die salpetrige Säure völlig verjagt (Probe?), was durch zeitweises Einblasen von

Luft rasch bewirkt wird, und die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 1 Liter verdünnt. Bezüglich des Mischens der Lösung etc. s. S. 57.

1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung enthält 0,01079 g Ag, und entspricht der äquivalenten Menge, d. i. 0,00365 g HCl. Um sicher zu sein, richtig gearbeitet zu haben, empfiehlt es sich, 40 ccm der Lösung mit einer Pipette herauszunehmen und deren Silbergehalt durch eine Gewichtsanalyse zu bestimmen oder die Lösung titrimetrisch durch reines Chlornatrium (s. unten) zu controliren.

Anwendung. Mittels der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung kann man Chloride (ebenso Bromide und Jodide) massanalytisch bestimmen. Man bedient sich des Gay-Lussac'schen Verfahrens in der Regel dann, wenn der Gehalt an Halogen schon annähernd bekannt ist.

Bestimmung des Chlorgehalts in reinem Chlornatrium, gleichzeitig als Controle der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung. Man wäge circa 0,15 g frisch ausgeglühtes reines Chlornatrium ab und bringe es ohne Verlust in ein mit gutschliessendem Glasstöpsel versehenes Stöpselglas von 400—500 ccm Inhalt. Dann löst man in Wasser, so dass das Glas etwa zur Hälfte gefüllt ist, und setzt der erhaltenen Lösung einige Tropfen chlorfreie Salpetersäure zu. Man lässt alsdann aus einer Mohr'schen Bürette auf einmal etwas weniger Silberlösung (um 0,3—0,5 ccm weniger) fließen, als man zur totalen Abscheidung des Chlors als erforderlich berechnet hat. Dann verschliesst man die Flasche und schüttelt nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade heftig, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Nachdem man die Flasche geöffnet und den Stopfen sorgfältig abgespült hat, setzt man von neuem einen Tropfen Silberlösung zu, schüttelt wieder und wiederholt diese Manipulation so oft, bis ein neuerefallender Tropfen in der Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorruft. Hat man bei der ersten Probe den Punkt nicht genau feststellen können, so muss man das zweite Mal in der Nähe des Ausfällungspunktes recht sorgfältig austitriren. Zuletzt liest man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung ab. Das Produkt aus dieser Zahl und dem Coefficienten der $\frac{1}{10}$ -Silberlösung für Chlor (0,00365) ergibt den Chlorgehalt des analysirten Chlornatriums,

woraus der Procentgehalt berechnet wird. — Hat man die Titration zur Controle der Silberlösung ausgeführt, so müssen Theorie und Versuch übereinstimmen.

Einstellung der $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure nach Gay-Lussac.
1 ccm enthält 0,00365 g HCl und ist äquivalent 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal Silberlösung = 0,01079 Ag.

Die beste Grundlage für die Normalsalzsäure bildet das Silber, resp. die daraus dargestellte $\frac{1}{10}$ -Silberlösung. Die vorläufig durch Natriumcarbonat eingestellte Säure wird auf die oben beschriebene Art der Titration mittels $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung unterworfen. Man zieht zu dem Ende zu den einzelnen Versuchen 20 ccm Salzsäure mit der Pipette ab und bringt sie in das Stöpselglas, in dem die Titration ausgeführt wird. Es müssen genau 20 ccm Silberlösung bis zur Endreaktion erforderlich sein. Sollte man einen Bruchteil eines Cubikcentimeters mehr brauchen, also etwa 20,1 ccm, so folgt daraus, dass in 20,0 ccm der Salzsäure so viel HCl enthalten ist, als in 20,1 ccm enthalten sein sollen, und die Salzsäure daher zu stark ist. Weiter folgt, dass man eine Salzsäure von der gewünschten Concentration daraus gewinnen kann, wenn man je 20,0 ccm auf 20,1 ccm, durch Zusatz von je 0,1 ccm Wasser, bringt. Man findet durch eine einfache Rechnung, mit wie viel Wasser eine bestimmte, grössere Anzahl Cubikcentimeter, etwa 800 oder 900 ccm, der Salzsäure verdünnt werden müssen, um $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure zu erhalten. Man misst die Volumina mittels Messflaschen, Vollpipetten und Messpipetten ab und mischt in einem grossen, trockenen Becherglas. Die so gewonnene Säure wird von neuem mit der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung controlirt.

Hat man sich auf solche Weise eine $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure hergestellt, so ist man dadurch auch in den Stand gesetzt, den Silbergehalt von Lösungen und damit auch von silberhaltigen Substanzen, wie z. B. Legirungen, aufs Genaueste zu bestimmen.

Bestimmung des Silbergehalts eines Zwanzigpfennigstückes.

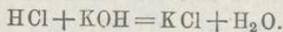
Man löse ein Zwanzigpfennigstück nach dem Abwägen in einem 100 ccm-Kölbchen in reiner Salpetersäure, verjage die salpetrige Säure, fülle nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke auf, ziehe zu den einzelnen Versuchen je 25 ccm der Lösung in die Stöpselflasche, in der titirt wird, ab und lasse dann aus einer

mit titrierter Salzsäure gefüllten Bürette auf einmal fast die ganze Salzsäuremenge zufließen, die man als zur vollständigen Ausfällung des Silbers nötig berechnet hat. Bezüglich der weiteren Ausführung gilt das bei der Titrierung von Chlornatrium Gesagte.

III. Alkalimetrie und Acidimetrie.

Unter Alkalimetrie und Acidimetrie versteht man die massanalytische Bestimmung des Gehalts von ätzenden und kohlensauen Alkalien und Ammoniak, auch alkalischen Erden, beziehungsweise von Säurelösungen an Reinsubstanz.

Princip. Starke Säuren wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure u. a. bilden mit den obengenannten Basen neutral reagirende Salze. Betrachtet man den Vorgang der Neutralisation mit Rücksicht auf die Mengenverhältnisse der aufeinander wirkenden Körper, so findet man, dass z. B. 36,5 g HCl mit 56,0 g KOH das neutral reagirende KCl bilden nach der Gleichung:



Wendet man einen Ueberschuss von der Säure oder der Basis an, also mehr als dieser Gleichung entspricht, so bleibt Säure, beziehungsweise Basis unverbunden. Der geringste Ueberschuss gibt sich deutlich durch die Einwirkung zu erkennen, welche starke Säuren oder Basen dadurch auf gewisse organische Farbstoffe ausüben, dass sie denselben charakteristische Färbungen erteilen. Das Auftreten einer solchen Färbung deutet den Endpunkt der Reaktion an, und die Substanzen (Farbstoffe), welche dies verursachen, heissen aus diesem Grunde Indicatoren. Auf der Anwendung titrierter Säure- und Alkalilösungen einerseits und von geeigneten Indicatoren andererseits beruhen Alkali- und Acidimetrie.

1. Alkalimetri.

Darstellung der nötigen Lösungen. Als Normalsäure für die Alkalimetrie bedient man sich der $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure, deren Titerstellung besprochen wurde.¹⁾ Hat man einmal

¹⁾ Wenn an die Genauigkeit der Analysen geringere Ansprüche gestellt werden, so kann man nach Mohr Oxalsäure als Normalsäure anwenden. Sie hat vor den übrigen Normalsäuren den Vorzug, dass sie im festen Zustande genau

$\frac{1}{10}$ -Normalsäure, so kann man mittels derselben beliebige Mengen Normalalkali und mit demselben wieder Normalsäure darstellen.

Zur Herstellung eines Liters einer alkalischen, kohlenstofffreien Flüssigkeit verfährt man auf folgende Weise. Man wägt circa 7—8 g reinstes Aetzkali des Handels (Kalium hydric. fus, alkoh. depur.) ab, löst es in etwa einem Liter heissen Wassers, setzt einen Löffel voll frisch gelöschten Kalk zu, schüttelt gut um und lässt in einer mit Natronkalkrohr (?) verschlossenen Flasche klar absitzen. Wenn sich die Flüssigkeit völlig geklärt hat, zieht man die überstehende Kalilauge mittels eines Hebers in eine Flasche ab, deren Korkstopfen ebenfalls mit einem Natronkalkrohr versehen sein muss.

Indicatoren. Empfindliche Indicatoren sind für Alkali- und Acidimetrie ebenso wichtig wie genaue Normallösungen. Ein für alle Aufgaben der Alkalimetrie brauchbarer Indicator ist der Lackmusfarbstoff, welcher durch starke Säuren hellrot, durch freie Kohlensäure weinrot und durch ätzende und kohlenstoffalkalische blau gefärbt wird. Seine Lösung, die Lackmustinctur, wird auf folgende Weise aus rohem Lackmus dargestellt. Käuflicher Lackmus wird zerrieben, drei bis viermal mit 85 procentigem Alkohol ausgekocht und die erhaltene Flüssigkeit, welche keine Verwendung findet, abfiltrirt. Die zurückbleibende Masse wird,

abgewogen und daher nach Auflösung und geeigneter Verdünnung sofort als Normalsäure benützt werden kann; dagegen hat sie den Nachteil, dass sie schwierig absolut rein darzustellen ist. Um sie von dem gewöhnlich beigemengten sauren oxalsäuren Kalium und anderen Verunreinigungen zu befreien, löst man die krystallirte Säure des Handels (50 g) in einem Kolben in der 2—3fachen Menge heisser 12—15 procentiger Salzsäure (40 g reine rauchende Säure und 80 g Wasser), gießt die heisse Lösung durch ein Faltenfilter und bringt sie unter häufigem Umschütteln zur Krystallisation. Das ausgeschiedene Krystallmehl wird in einem Trichter mit Platinconus abgesaugt, mit kleinen Mengen Wasser bis zum Zurücktreten der Chlorreaktion (nach Zusatz von Salpetersäure) gewaschen und dann nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene krystallirte Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), welche im trockenen Zustand an der Luft weder Wasser absorhirt noch verwittert, muss auf ihre Reinheit dadurch geprüft werden, dass eine Portion auf dem Platinblech verbrannt wird, wobei sie keinen Rückstand hinterlassen darf; auch darf sie keine Chlorreaktion geben.

Man stellt zweckmässig $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäure dar, indem man 6,3 g der auf geschilderte Weise gereinigten, an der Luft getrockneten Säure genau abwägt, im Messkolben in Wasser löst und auf 1 Liter bringt. Darauf kann dann $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge eingestellt werden. Methylorange darf dabei nicht als Indicator angewendet werden.

nachdem der Alkohol durch Trocknen auf dem Wasserbade entfernt wurde, mit destillirtem Wasser (auf 1 Teil Lackmus 6 Teile Wasser) digerirt und nach dem Absetzen filtrirt. Das blaue Filtrat ist, nachdem es mit verdünnter Salzsäure eben bis zur Violettfärbung versetzt worden, als Indicator verwendbar. Die Lösung muss durch eine Spur Alkali blau, durch eine Spur Säure rot werden. Die Lackmustinctur bewahrt man in einer mit durchbohrtem Korkstopfen versehenen Flasche auf; in den Stopfen steckt man ein an beiden Seiten offenes, mit etwas Baumwolle gefülltes Glasröhrchen (?). Man nimmt zu den einzelnen Versuchen beiläufig 1 ccm der Lösung; die zu titirende Flüssigkeit soll eben deutlich blau oder rot gefärbt sein.

Lackmustinctur findet Anwendung zur Titration von fixen Alkalien und Ammoniak; Carbonate werden kochend titirt. Obwohl sie demnach allgemeine Anwendung finden kann, wird sie in den meisten Fällen doch von anderen Indicatoren an Empfindlichkeit übertroffen. Während man für Titration von Alkalien zweckmässig Lackmus anwendet, verdienen für kohlen saure Alkalien Methylorange oder Cochenille den Vorzug.

Methylorange ist ein Theerfarbstoff, welcher durch Alkalien, kohlen saure Alkalien und Ammoniak gelb und durch Mineralsäuren, nicht durch Kohlensäure, Oxalsäure etc. intensiv rosenrot gefärbt wird. Man benützt die verdünnte wässrige Lösung. Der Farbenübergang ist sehr scharf. Für Alkalien und Carbonate brauchbar.

Cochenilletinctur wird durch Erwärmen von Cochenille mit 20 Theilen Weingeist und 80 Theilen Wasser und nachheriger Filtration als gelbrote Lösung erhalten. Alkalien, auch kohlen saure Alkalien, Ammoniak, alkalische Erden rufen eine violettrote Färbung hervor, welche durch Säuren, nicht durch Kohlensäure, wieder in Gelb übergeht. Anwendung ähnlich wie Methylorange.

Ein sehr brauchbarer Indicator ist endlich eine einprocentige Lösung von Phenolphtaleïn in 70 procentigem Alkohol. Dieselbe ist farblos und wird durch Säuren und saure kohlen saure Alkalien nicht, durch ätzende Alkalien (weniger durch kohlen saure Alkalien, kaum durch Ammoniak) purpurrot gefärbt. Sie findet bei der Titration fixer Alkalien ohne weiteres Anwendung. Für Ammoniak ist sie nicht zu empfehlen. Bei Carbonaten führt

man am besten eine Restanalyse (s. S. 68) aus, nachdem man nach dem Ansäuern gekocht und wieder abgekühlt hat.

Titerstellung der $\frac{1}{10}$ -Kalilauge. Es ist zweckmässig, $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge für die Titration zu verwenden; eine solche muss 5,6 g KOH im Liter enthalten. Zur Darstellung bestimmt man vorerst den Gehalt der oben gewonnenen Kalilauge durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure. Man zieht 20 ccm Kalilauge mittels der Pipette in ein Becherglas ab, verdünnt mit Wasser, färbt mit Lackmus blau und lässt nun aus einer Bürette titrirte Salzsäure zufließen, bis eben die blaue Farbe der Flüssigkeit in Hellrot umschlägt. Es soll hierbei keine violette Zwischenfärbung auftreten (?), sondern der Uebergang von Blau in Rot unmittelbar eintreten. Ist die Kalilauge $\frac{1}{10}$ -normal, so müssen bis zum Eintritt der Endreaktion 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure verbraucht werden; ist der Verbrauch ein grösserer, so muss die Kalilauge im Mischcylinder verdünnt werden bis zu dem Grade, dass 1 ccm genau 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Säure entspricht. (Vgl. Einstellung der $\frac{1}{10}$ -Salzsäure.) Auf der Bürette, welche die Kalilauge enthält, muss immer ein Röhrchen mit Natronkalk stecken (?).

Man hat jetzt folgende Verhältnisse:

1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure	=	0,00365 g HCl
1 „ „	=	0,0056 „ KOH
1 „ „	=	0,0040 „ NaOH
1 „ „	=	0,0069 „ K_2CO_3
1 „ „	=	0,0053 „ Na_2CO_3
1 „ „	=	0,0017 „ HN_3 u. s. f.

Anwendung.

Bestimmung des Gehalts von Soda oder Pottasche an kohlensaurem oder ätzendem Alkali. 1) Man wägt circa 5 g des Materials ab, löst zu 1 Liter und titrirt je 50 ccm dieser Lösung in einem Erlenmeyer'schen Kochkolben. Man färbt mit Lackmus, erhitzt zum Sieden und lässt in die siedend heisse Lösung aus einer Bürette titrirte Salzsäure fließen, bis die blaue Farbe in Weinrot (?) übergeht, kocht wieder, bis die gelöste Kohlensäure ausgetrieben und dadurch die ursprüngliche blaue Farbe der Lösung zurückgekehrt ist, setzt von neuem Salzsäure zu und fährt auf diese Weise fort, bis die Flüssigkeit eine zwiebelrote Farbe annimmt, die sich beim Kochen nicht mehr ändert.

Vorzuziehen ist es, titrirte Salzsäure im Ueberschuss zuzugeben, also sofort auf deutlich Hellrot der Lösung zu titrieren, zu kochen und aus einer zweiten mit der titrirten Kalilauge gefüllten Bürette diese bis zum Eintreten der blauen Farbe zu fließen zu lassen. Man hat in diesem Falle die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Normalkalilauge von der ursprünglich zugesetzten Anzahl Cubikcentimeter Normalsalzsäure abzuziehen: „Resttitration“. Hat man zur Titration einer bekannten Menge Soda z. B. 10 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl gebraucht, wovon 1 ccm als durch die $\frac{1}{10}$ -KOH zurücktitrirt abzuziehen ist, so gibt das Produkt $9 \cdot 0,004$ den Gehalt der Soda an NaOH oder das Produkt $9 \cdot 0,0053$ den Gehalt der Soda an Na_2CO_3 , woraus sich leicht der procentische Gehalt berechnen lässt.

2) Diese Titration ist zweckmässiger mit Methylorange oder Cochenille als Indicator, und zwar in der Kälte auszuführen.

Wenn man bei der Anwendung von $\frac{1}{10}$ -Normallösungen so viel vom Untersuchungsobject der Analyse unterwirft, als der hundertste Teil des Aequivalentgewichts des zu bestimmenden Körpers in Grammen ausgedrückt beträgt, so drückt die Zahl der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter ohne weiteres den verlangten Procentgehalt aus.

Will man z. B. den Procentgehalt einer Soda an NaOH, so unterwirft man 0,4 g, will man den Procentgehalt an Na_2CO_3 feststellen, so nimmt man 0,53 g davon zur Titration. Zweckmässiger wägt man 4,0 resp. 5,3 g ab, löst zu 1000 ccm und unterwirft je 100 ccm der Titration, oder besser (?) nur 50 ccm, wobei natürlich das mit 2 multiplicirte Resultat die Procente ergibt.

3) Auch Phenolphthaleïn ist anwendbar. Man versetzt mit titrirter Salzsäure im Ueberschuss, kocht, kühlt ab und titrirt mit Kali zurück auf Rot; dadurch erfährt man den Gehalt an ätzendem oder kohlensaurem Alkali.

Man kann ätzendes neben kohlensaurem Alkali (auch letzteres neben saurem kohlensaurem Alkali) mit annähernder Genauigkeit bestimmen, wenn man zuerst mit Säure in der Kälte auf farblos titrirt, dann mit überschüssiger Säure versetzt, kocht, abkühlt und mit Kali zurücktitrirt (Vorgang?). Auch diese Titration ist auszuführen.

Bestimmung des Ammoniaks. Alle Indicatoren sind brauchbar ausser Phenolphtaleïn, weil eine rote alkalische Phenolphtaleïnlösung durch Ammoniumsalze entfärbt wird, oder mit anderen Worten eine auf Curcuma- oder Lackmuspapier alkalisch reagirende Ammonsalzlösung durch Phenolphtaleïn nicht rot gefärbt wird.

Freies Ammoniak wird wie fixes Alkali titrirt. Man bestimme die Concentration des Ammoniaks auf dem Reagensgestell. Aus Salzen wird es vorher durch Kochen mit Natronlauge überdestillirt, wie bei den Beispielen zur Gewichtsanalyse (IX.) beschrieben wurde. Man bringt in diesem Falle eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter von $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure in die Vorlage, färbt mit etwas Lackmustinctur und destillirt dann das Ammoniak über. Man titrirt schliesslich die nicht an die Base gebundene Säure in der Vorlage mit $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge, bis die rote Farbe der Lösung in Blau umschlägt. Zieht man die zum Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge von den ursprünglich in die Vorlage gebrachten Cubikcentimetern Salzsäure ab und multiplicirt mit 0,0017, so erhält man das Ammoniak.

2. Acidimetrie.

Indicatoren. In der Acidimetrie können dieselben Indicatoren Anwendung finden, deren man sich in der Alkalimetrie bedient. Am zweckmässigsten jedoch ist die Verwendung von Phenolphtaleïn.

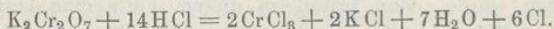
Anwendung. Um den Gehalt von Säurelösungen an Säure zu bestimmen, bedient man sich der $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge. Man zieht eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter der zu untersuchenden Säure in einen 100 ccm-Kolben ab, füllt bis zur Marke und mischt. Dann pipettirt man je 20 ccm in ein Becherglas, versetzt mit Wasser und wenigen Tropfen Phenolphtaleïn und titrirt in der Kälte mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali bis rot. Um bei stärkeren Säuren nicht zu grosse Mengen von Normalflüssigkeit zu verbrauchen, ist es zweckmässig, zuerst das spezifische Gewicht der zu prüfenden Säure mittels des Aräometers und so annähernd ihre Stärke zu ermitteln. Dann verdünnt man vor der Titration in angemessener Weise mit Wasser.

1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge	=	0,0049	g H_2SO_4
1 " " "	=	0,0063	" HN O_3
1 " " "	=	0,0060	" $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
1 " " "	=	0,00365	" HCl .

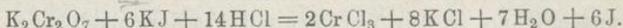
IV. Oxydations- und Reductionsmethoden.

1. Jodometrie.

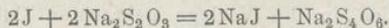
Princip. Concentrirte Salzsäure wirkt auf Kaliumdichromat in der Wärme folgendermassen ein:



Jodkalium dagegen bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure schon in der Kälte nach folgender Gleichung:



Jod und unterschwefligsaures Natrium setzen sich in folgender Weise um:



Auf den letzten beiden Vorgängen beruht die sogenannte Jodometrie, welche im ersten Teile ihres Verlaufs eine Oxydations-, im zweiten Teile eine Reductionsmethode genannt werden kann.

Kaliumdichromat dient zweckmässig als Grundlage der Jodometrie, weil es in sehr reinem Zustand erhalten werden kann. Nach obiger Gleichung kann man berechnen, wie viel Jod durch die Einwirkung einer bestimmten Menge Kaliumdichromat auf angesäuerte Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzt wird. Das ausgeschiedene Jod kann weiterhin durch unterschwefligsaures Natrium in farbloses Jodnatrium übergeführt werden. Man besitzt in verdünnter Stärkelösung ein treffliches Mittel, das Ende letzterer Reaktion zu erkennen, da die geringsten Mengen freien Jods die Stärkelösung intensiv blau färben. Wenn man nun weiss, wie viel Jod durch eine bestimmte Menge Natriumthiosulfat in Jodnatrium übergeführt wird, so kann man auch berechnen, wie viel Jod, und indirekt wie viel Chlor ein auf ähnliche Weise wie Kaliumdichromat wirkender Körper in Freiheit zu setzen vermag, und erhält dadurch Aufschluss über die Reinheit oder Stärke der zu analysirenden Substanz.

Darstellung der nötigen Lösungen.

1) $\frac{1}{10}$ -Normalkaliumdichromatlösung. Das käufliche Kaliumdichromat muss vor allem zur Reinigung dreimal umkrystallisirt werden. Zu diesem Zwecke löst man 20–25 g des Salzes in einem Kolben in möglichst wenig kochendem Wasser, filtrirt heiss durch ein Faltenfilter in einen zweiten Kolben und kühlt rasch ab. Das so erhaltene Krystallpulver wird trocken gesaugt und dann noch zweimal in derselben Weise umkrystallisirt. Nachdem es schliesslich auf dem Wasserbade getrocknet worden ist, bringt man es in einen Porzellantiegel, welcher in einem zweiten grösseren, mit rohem Kaliumdichromat gefüllten steht. Hierauf erhitzt man über der Bunsen'schen Flamme einige Zeit so hoch, dass das Salz im äusseren, nicht aber im inneren Tiegel eben geschmolzen bleibt. Es muss sich schliesslich klar in Wasser lösen (?). Nachdem der Tiegel im Exsiccator erkaltet ist, pulvert man das Salz, das sich ausserordentlich leicht vom Tiegel loslöst, und füllt es in ein gut verschliessbares Glas. Die Kaliumdichromatlösung wird so eingestellt, dass sie einer $\frac{1}{10}$ -Jodlösung äquivalent ist. Aus der Seite 70 aufgestellten Gleichung geht hervor, dass 6 · 126,86 g Jod 295 g Kaliumdichromat, also 12,686 g Jod, d. i. der Jodgehalt eines Liters $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, $\frac{295}{60} = 4,9167$ g Kaliumdichromat entsprechen. Man wägt daher diese Menge sorgfältig ab, löst in einem Literkolben, verdünnt und verfährt weiter so, wie es für die Herstellung von Normallösungen früher angegeben wurde.

2) Lösung von unterschwefligsaurem Natrium. Wegen etwaiger Unreinheit oder Feuchtigkeit des Salzes kann die titrirte Lösung nicht direkt dargestellt werden. Man wägt daher etwas mehr Salz ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) als für eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung nötig wäre, nämlich 25 g auf der Handwage ab, löst das Salz im Mischcylinder in Wasser und verdünnt zum Liter. Titerstellung siehe weiter unten.

3) Stärkelösung. Auf die Bereitung derselben verwende man besondere Sorgfalt. Man erhitze ungefähr 3–4 g gute Stärke mit 1–1½ Liter Wasser auf circa 80° unter häufigem Umschütteln und decantire auf ein Faltenfilter. Die so bereitete Stärkelösung hält sich nur kurze Zeit brauchbar zur Titration und muss öfter

erneuert werden. Durch grössere Jodmengen wird sie grün, durch geringere blau gefärbt. Verdorbene Stärkelösung wird nicht blau, sondern rötlich bis braun. Hat man längere Zeit Stärkelösung nötig, so bereite man eine solche dadurch, dass man 4 g Stärke, 20 g Zinkchlorid, 100 g Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange kocht, bis das Stärkemehl fast völlig gelöst ist. Dann wird die Flüssigkeit ungefähr zum Liter verdünnt und filtrirt. Man erhält so eine farblose, nur wenig opalisirende Flüssigkeit.

4) Jodkaliumlösung. Circa 10 g Jodkalium in 250 ccm, d. i. annähernd $\frac{2}{10}$ -normal.

5) Nachdem alles vorbereitet ist, schreitet man zur **Titerstellung des unterschwefligsauren Natriums** mittels der Chromatlösung. Man gibt circa 30 ccm Jodkaliumlösung in ein Becherglas, säuert mit 4–5 ccm concentrirter Salzsäure an und verdünnt mit 150–200 ccm Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln bringt man hierauf mittels der Pipette 20 ccm Chromatlösung zu (Vorgang?). Alsdann lässt man aus einer Bürette die Thiosulfatlösung zufließen, wodurch die anfänglich stark braune Lösung allmählich heller wird, setzt, wenn sie hellgelb ist, einige Cubikcentimeter Stärkelösung zu und fährt nun so lange tropfenweise mit dem Zusatz des Thiosulfates fort, bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwindet.

Berechnung des Titers. 1 ccm Chromatlösung entspricht 0,012686 g Jod, 20 ccm also 0,25372 g Jod. Diese Menge wurde also von der angewandten Menge Chromat freigemacht und ist der gebrauchten Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfatlösung gleichwertig. Daraus berechnet man die Wassermenge, welche zugefügt werden muss, um eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung zu erhalten. Da die Thiosulfatlösung nicht dauernd haltbar ist, kann man auch so verfahren, dass man nur ausrechnet, wie viel Jod 1 ccm Thiosulfatlösung entspricht, und die erhaltene Zahl, den „Titer für Jod“, bei allen Titrationen in Rechnung bringt.

6. $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung. Sie wird angewendet zur Titration von arseniger Säure etc., sowie um nach beendigter Titration mit unterschwefligsaurem Natrium, nach dem Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke, mit einer Jodlösung von bestimmtem Gehalt bis zum Auftreten der blauen Farbe zurücktitriren zu können.

Man stelle einen halben Liter $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung her, in welcher 6,343 g reines Jod enthalten sind. Die Einstellung

geschieht am besten mit Hilfe der $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung. Man bringt 6,5–7 g sublimirtes Jod in ein $\frac{1}{2}$ -Litermassgefäss und löst es in circa 10 g Jodkalium und 100 ccm Wasser völlig auf. Dann verdünnt man zu 500 ccm. Nun pipettirt man 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat in ein Becherglas, gibt Wasser und etwas Stärkelösung hinzu und lässt aus einer Gay-Lussac'schen Bürette von der Jodlösung zufließen, bis eben Blaufärbung eintritt. Die dazu nötigen Cubikcentimeter Jodlösung sind gleichwertig mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Die Gesamtmenge der Jodlösung ist nach Massgabe dieses Resultates mit Wasser auf $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zu verdünnen. Controle durch wiederholte Titration.

Weniger genau und weniger bequem ist es, Jod als Grundlage zu wählen, statt Dichromat. In diesem Falle bereitet man zuerst aus besonders gereinigtem Jod $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und stellt darauf die Thiosulfatlösung ein. Man sublimirt käufliches Jod unter Zusatz einiger Körnchen Jodkalium (?) zwischen zwei Uhrgläsern bei ganz mässiger Wärme auf dem Sandbade. Das in grossen Nadeln sublimirte Jod kratzt man ab, bringt es über concentrirte Schwefelsäure in den Exsiccator und bewahrt es in einem gut schliessenden Gefässe auf. Man wägt dann in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Wägerschälchen 6,348 g Jod ab, bringt dieses in einen $\frac{1}{2}$ -Literkolben und löst wie oben unter Zusatz von circa 10 g Jodkalium und wenig Wasser unter häufigem Umschütteln. Nach der vollständigen Auflösung des Jods verdünnt man mit Wasser zu 500 ccm.

Anwendung der Jodometrie.

Jodometrisch können im allgemeinen Substanzen, welche aus Salzsäure Chlor oder aus Jodwasserstoff Jod frei machen, sowie solche, welche umgekehrt Jod zu Jodwasserstoff zu reduciren vermögen, bestimmt werden.

Analyse des Braunsteins. Dasselbe Verfahren ist für PbO_2 , $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $K_2Cr_2O_7$ etc. anwendbar. Bestimmung des wirksamen (?) Sauerstoffs. Man erwärmt die betreffende Substanz mit concentrirter Salzsäure, leitet das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung und bestimmt die ausgeschiedene Jodmenge mittels Thiosulfatlösung. Diese so vielfach anwendbare und treffliche Methode rührt von Bunsen her.

Man bedient sich des Apparates Fig. 9. Ein kleines Rundkölbchen ist mittels festschliessenden Kautschukschlauchs mit einer Gasleitungsröhre, die eine kleine Kugel enthält, verbunden. Die Gasleitungsröhre führt in eine umgekehrte Kugelretorte, welche zur Aufnahme der Jodkaliumlösung dient. Man wägt in das gut getrocknete Kölbchen ungefähr 0,2 g feingepulverten Braunstein ab, bringt concentrirte Salzsäure darauf, so dass das Kölbchen etwa ein Drittel gefüllt ist, und verbindet es mit der Gasleitungsröhre. Der Bauch der Retorte wird vollständig mit Jodkaliumlösung gefüllt. Nun wird die Retorte eingeklemmt, jedoch so, dass sie drehbar bleibt, und das Gasleitungsrohr eingeführt, siehe Fig. 9. Man erhitzt dann die Säure im Kölbchen vorsichtig zum Kochen, worauf die ausgetriebene Luft die Flüssigkeit aus dem Bauch der Retorte in den Hals drängt. Nun dreht man rasch die Retorte, um die Luft austreten zu lassen, bringt sie ebenso rasch wieder in die ursprüngliche Lage und wiederholt diese Manipulation so oft als nötig. Das übergelassene Chlor wird völlig von der Jodkaliumlösung absorbirt, wodurch letztere sich braun färbt. Man kocht so lange, bis die Substanz völlig gelöst, die Flüssigkeit im Kölbchen sehr concentrirt ist und die

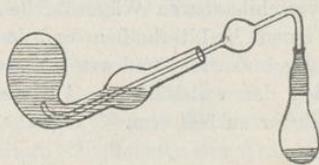


Fig. 9.

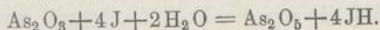
überdestillirenden Salzsäuredämpfe ein knarrendes Geräusch in der Retorte hervorrufen. Während der ganzen Operation hüte man sich, die Flamme unter dem Kolben wegzunehmen. Wenn man die Reaktion als beendet erkennt, zieht man, ohne die Flammen zu entfernen, das Kölbchen mit dem Gasleitungsrohr rasch aus der Retorte und hängt letzteres an der Kugel im Halse der Retorte fest. Man macht schliesslich das Kölbchen von dem Gasleitungsrohr los und spült letzteres sorgfältig in ein grosses Becherglas ab. Hierauf kühlt man die Retorte durch einen Wasserstrahl, bringt ihren Inhalt ebenfalls in das Becherglas und titirt nun mit unterschwefligsaurem Natrium bis farblos.

Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfatlösung, mit ihrem Coëfficienten für Jod multiplicirt, gibt die durch den Braunstein ausgeschiedene Jodmenge, aus der man den Procentgehalt des Minerals an Mangandioxyd berechnet.

Analyse des Chlorkalks. Es werden 3,55 g Chlorkalk auf der Handwage abgewogen, in einer Reibschale mit Wasser gleichmässig angerieben, in einen Literkolben gespült und zum Liter verdünnt. Man bringt dann 50 ccm der durchgeschüttelten Lösung zu circa 30 ccm in einem Becherglase befindlicher Jodkaliumlösung, säuert mit 3—4 ccm concentrirter Salzsäure an und titirt das ausgeschiedene Jod. Multiplicirt man die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter mit 2, so hat man die Procente wirksames Chlor (?).

Bestimmung des Gehalts des Bromwassers an Brom. Man zieht mittels einer Pipette, die nicht durch Ansaugen, sondern besser durch Aufsteigenlassen der Flüssigkeit gefüllt wird, 10 ccm Bromwasser in ein Becherglas ab, in welchem sich Jodkaliumlösung (wieviel?) befindet, und titirt das ausgeschiedene Jod.

Titration der arsenigen Säure mittels Jodlösung. Jod wirkt auf eine Lösung von arseniger Säure, namentlich in schwach alkalischer Lösung, folgendermassen ein:



Lässt man daher Jodlösung zu arseniger Säure, welche natürlich weder freies noch normales kohlen-saures Alkali enthalten darf (?), fliessen, so verschwindet die Farbe des Jods so lange, als noch arsenige Säure vorhanden ist. Wie viel As_2O_3 entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung?

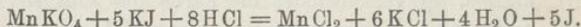
Man wäge ungefähr 1 g arsenige Säure in ein 100 ccm-Kölbchen, löse in Natronlauge auf, versetze mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und fülle mit einer 5 procentigen Lösung von primärem Natriumcarbonat zur Marke auf. Je 20 ccm dieser Lösung werden nach Zusatz von Stärke mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis blau titirt.

Das nach Beispiel VIII. des I. Theiles als Trichlorid überdestillirte Arsen kann nach dem Abstumpfen mit Soda unter Zusatz von Bicarbonat und Stärke titrimetrisch bestimmt werden.

2. Oxydationsmethoden mit Kaliumpermanganatlösung.

Das übermangansaure Kalium ist in saurer Lösung ein energisches Oxydationsmittel, indem es an oxydable Körper $\frac{5}{8}$ seines Sauerstoffgehalts (?) abgibt und dabei in Manganoxydulsalz übergeht, dessen verdünnte Lösung farblos erscheint, während die Permanganatlösung violettrot gefärbt ist. Hat das übermangansaure Kalium einen in Lösung befindlichen Körper vollständig oxydirt, so färbt es, im geringsten Ueberschuss zugesetzt, die Flüssigkeit deutlich rosa bis rot. Auf dieses Verhalten hat Margueritte eine Titrimethode gegründet, die besonders zur Bestimmung von Eisenverbindungen allgemeine Anwendung findet. Eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat kann, da das Salz häufig unrein ist, nicht direkt hergestellt werden. Zur Herstellung einer annähernden $\frac{1}{10}$ n-Lösung löst man circa 3,5 g auf der Handwage abgewogenes Salz im Mischeylinder in Wasser und verdünnt bis auf einen Liter. Diese Lösung wird am besten in einem Gefäße, das die Form einer Spritzflasche hat, an einem vor Licht geschützten Orte aufbewahrt.

Titerstellung der Permanganatlösung. Der Titer der Permanganatlösung wird entweder nach Mohr mittels reinen Eisendrahts, oder nach Hempel mittels Oxalsäure, am genauesten aber nach Volhard auf jodometrischem Wege festgestellt. Permanganat wirkt auf angesäuerte Jodkaliumlösung folgendermassen ein:



Aus der durch eine bestimmte Menge Permanganatlösung freigemachten Jodmenge, welche durch Titration mit Thiosulfat bestimmbar ist, kann man die Stärke jener Salzlösung berechnen. Man lässt 20 ccm Permanganatlösung aus einer Pipette in circa 30 ccm einer annähernd $\frac{2}{10}$ -normalen Jodkaliumlösung, welche mit 3–4 ccm concentrirter Salzsäure angesäuert und auf 150 bis 200 ccm verdünnt ist, einfließen, wobei alles freigemachte Jod in überschüssigem Jodid gelöst bleiben muss, und titrirt das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfatlösung. Es müssen zwei Versuche übereinstimmende Resultate geben.

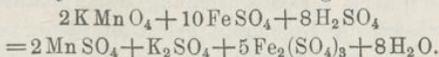
Die Berechnung des Titers der Permanganatlösung geschieht nicht auf ihren Gehalt an Permanganat, sondern auf die

Sauerstoffmenge, welche sie in saurer Lösung zu liefern vermag. Zu diesem Zwecke rechnet man die Menge Jod, welche durch die angewandten 20 ccm Permanganatlösung abgeschieden wurde, nach der Gleichung $254 \text{ J} : 16 \text{ O} = \text{gefunden J} : x \text{ O}$ in Sauerstoff um und dividirt durch 20. Man erhält dann die Menge Sauerstoff, welche 1 ccm der Permanganatlösung abzugeben vermag; diese Zahl heisst der Coëfficient dieser Lösung für Sauerstoff. Dieser Coëfficient wird bei allen folgenden Versuchen in Rechnung gezogen. Es ist nötig, ihn von Zeit zu Zeit neu zu bestimmen (?).

Ausführung. Die Titrationsen werden womöglich in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Muss man jedoch in salzsaurer Lösung arbeiten, so ist es nötig, die Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure (?) zu verhindern. Dies geschieht dadurch, dass man der zu titirenden Flüssigkeit etwa 20 ccm einer ungefähr 20procentigen Lösung von Mangansulfat zusetzt. Diese Menge Mangansalz ist hinreichend, die Gegenwart von 50 ccm 25procentiger Salzsäure (1,12 sp. G.) unschädlich zu machen.

Anwendung.

Bestimmung metallischen Eisens. Wie schon angegeben, wird die Margueritte'sche Methode hauptsächlich zur Bestimmung von Eisen, das als Ferrosalz vorliegen muss, angewendet. Uebermangansaures Kalium oxydirt Ferrosalze nach folgender Gleichung:



Da 2 Moleküle Kaliumpermanganat 5 Atome Sauerstoff abgeben, sind sie im Stande, 10 Moleküle FeO in 5 Moleküle Fe_2O_3 überzuführen.

Man wägt 0,1—0,2 g rostfreien Blumendraht in ein Kölbchen ab, welches mit einem durchbohrten Gummistopfen zu verschliessen ist, der in seiner Durchbohrung ein sogenanntes Bunsen'sches Ventil (Fig. 10) trägt. Es wird auf folgende Weise dargestellt. In ein Stück Kautschukschlauch schneidet man mit einem scharfen Messer einen circa 1 cm langen Schlitz; oben schliesst man den Schlauch durch ein Glasstäbchen, unten zieht man ihn über ein in dem Stopfen steckendes, mit 1 oder 2 Kugeln versehenes Glasröhrchen. (Zweck des Ventils?)



Fig. 10. Der Eisendraht wird bei aufgesetztem Ventil unter gelindem Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure (circa

20 ccm) gelöst, wobei in der Regel einige Kohlenpartikelchen zurückbleiben. Hierauf lässt man das Kölbchen völlig erkalten, nimmt das Ventil ab, spült den Inhalt in eine Porzellanschale oder in ein auf weisser Unterlage stehendes Becherglas, verdünnt mit Wasser und titirt mit der Permanganatlösung, welche man aus einer Gay-Lussac'schen Bürette (?) fliessen lässt, bis die Flüssigkeit eben deutlich rosa gefärbt ist. Es darf keine braune Fällung eintreten (?). Wenn man die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Permanganat mit dem Coëfficienten der letzteren für Sauerstoff multiplicirt, so erfährt man die Sauerstoffmenge, welche nötig war, um das Ferrosalz in Ferrisalz überzuführen. Das Siebenfache (?) davon beträgt der Gehalt der angewendeten Menge Eisendraht an Eisen.

Statt in der beschriebenen Weise das Eisen aufzulösen, bediene man sich bei einem zweiten Versuche eines Apparates, dessen



Fig. 11.

Zusammensetzung aus Fig. 11 ersichtlich ist. Die beiden Kölbchen müssen gleich gross sein. Das offene wird fast vollständig mit Wasser gefüllt, in das ein gebogenes Glasrohr tragende Kölbchen bringt man den abgewogenen Eisendraht und verdünnte Schwefelsäure. Nach Zusammenstellung des Apparates wird ge-

linde erwärmt, bis der Eisendraht gelöst ist, dann zieht man die Flamme weg, was ein Zurücksteigen des Wassers aus dem einen Kölbchen in das andere zur Folge hat. Nach dem Erkalten giesst man in eine Porzellanschale und titirt mit Permanganat.

Spateisenstein. Dieses Mineral enthält in der Regel lediglich Eisenoxydul und kann deshalb zur Bestimmung des Eisengehaltes direkt nach der Auflösung titirt werden. Das Lösen des Erzes muss bei Luftabschluss vorgenommen werden, damit keine Oxydation des Eisenoxyduls stattfinden kann. Man bedient sich zu diesem Zweck wieder eines Kölbchens mit Bunsen'schem Ventil, in welches man das feingepulverte Erz abwägt, dann zweckmässig etwas primäres Natriumcarbonat (?) und endlich verdünnte Schwefelsäure bringt. Hierauf erwärmt man, bis möglichst vollkommene Lösung eingetreten ist, und titirt mit Permanganat.

Magneteisenstein ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Hat man Eisenmineralien zu analysiren, welche neben Oxydul auch Oxyd ent-

halten, so bestimmt man in einer Portion das Oxydul, wie vorher angegeben, in einer zweiten reducirt man das als Oxyd vorhandene Eisen zu Oxydul und bestimmt dieses abermals. Man erfährt dann die Menge des als Oxyd vorhandenen Eisens, wenn man von der durch die zweite Bestimmung gefundenen Menge Eisen die durch die erste gefundene subtrahirt und die Differenz auf Oxyd umrechnet. Die Reduction wird nach geschehener Auflösung des Minerals dadurch bewerkstelligt, dass man ungefähr 5 g eisenfreies Zink hinzugibt und vorsichtig erwärmt.

Behufs Analyse des Magneteisens wiegt man zur Bestimmung des Eisenoxyduls ungefähr 0,5 g des feinst gepulverten Minerals in einem Kölbchen ab. Nach Zusatz von etwas Magnesit gibt man concentrirte Salzsäure zu, versieht mit einem Bunsen'schen Ventil und erwärmt bis zur Lösung. Nach dem Erkalten bringt man die Lösung in eine grosse Schale und verdünnt mit Wasser. Alsdann fügt man circa 20 ccm Manganosulfatlösung (?) zu und titrirt mit Permanganat. Zur Bestimmung des Gesamteisens, woraus das vorhandene Eisenoxyd zu berechnen ist, löst man ungefähr 0,3 g des Erzes in Salzsäure, reducirt mit Zink und lässt erkalten — immer unter Abschluss der Luft. Hierauf titrirt man nach Zusatz von Manganosalz.

Brauneisenstein. Enthält ein Eisenerz Eisen lediglich als Oxyd, so wird dieses mit Zink auf die beschriebene Art zu Oxydul reducirt und die erhaltene Lösung titrirt. Abzuwägen sind circa 0,5 g.

Eisen und Aluminium. Hat man diese beiden Metalle als Oxyde, so bestimmt man nach dem Glühen ihr Gesamtgewicht, nimmt durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat oder längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefel- oder Salzsäure auf, reducirt mit Zink und titrirt mit Permanganat. Die Differenz ergibt das Aluminium. Vergl. I. Teil, X. und XVII.

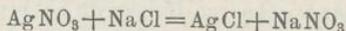
V. Fällungsmethoden.

Die Fällungsmethoden beruhen auf der Bildung einer unlöslichen Verbindung durch die Wirkung der Titerflüssigkeit auf die zu bestimmende Substanz. Es wurde bereits früher eine Fällungsmethode, die Gay-Lussac'sche Silberbestimmungsmethode, beschrieben. Als Indicatoren für die beendete Ausfällung dienen

entweder Farbenreaktionen, wie sie bei den vorhergehenden Methoden in Anwendung kamen, oder, wie bei der Silberbestimmung, Fällungserscheinungen, wobei natürlich rasches Absitzen der Niederschläge Hauptbedingung ist. Da man bei manchen Methoden eine Farbenreaktion in der Flüssigkeit selbst nicht hervorrufen kann, so bedient man sich in solchen Fällen des sogenannten Tüpfelns. Dies besteht darin, dass man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der zu titirenden Flüssigkeit auf einem Porzellanteller oder auf Filtrirpapier mit einem geeigneten Reagens zusammenbringt, welches durch das Aufhören oder Eintreten einer Farbenreaktion das Ende der Titration anzeigt (Tüpfelmethode).

1. Mohr'sche Methode.

Princip. Diese recht genaue Methode gründet sich auf die Umsetzung von Silbernitrat mit den Haloïdsalzen in neutraler Lösung nach folgender Gleichung:



und dient zur Bestimmung der Halogene und des Silbers in neutralen Lösungen.

Als Indicator dient eine Lösung von neutralem, chromsaurem Kalium. Lässt man zu einer mit Kaliumchromat versetzten Lösung von Chlornatrium Silbernitratlösung zufließen, so wird zuerst alles Chlor als weisses Chlorsilber gefällt. Ist alles Chlor an Silber gebunden, so wird durch den nächsten Tropfen Silberlösung rotes chromsaurer Silber ausgeschieden als Zeichen, dass die Titration beendet ist. Da das chromsaure Silber leicht von Salpetersäure und Ammoniak gelöst wird und da es von Alkalien zersetzt wird, so können nach dieser Methode nur neutrale Flüssigkeiten titriert werden. Ferner kann dieselbe selbstverständlich bei Anwesenheit von Salzen des Baryums und der Schwermetalle, welche durch Kaliumchromat gefällt werden, keine Anwendung finden.

Zur Ausführung der Mohr'schen Methode sind notwendig:

- 1) Neutrale $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung. Man stelle $\frac{1}{4}$ Liter dar durch Auflösen von 4,25 g geschmolzenem, reinem Silbernitrat in Wasser und Verdünnen zu 250 ccm. Blaues Lackmuspapier darf von dieser Lösung nicht gerötet werden.

2) $\frac{1}{10}$ -Normalchlornatriumlösung. Reines Chlornatrium wird ausgeglüht; nach dem Erkalten im Exsiccator werden 5,85 g davon abgewogen und zum Liter gelöst.

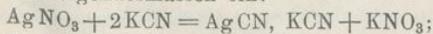
3) Eine circa 10procentige Lösung von neutralem, chromsaurem Kalium; dieselbe muss chlorfrei sein, darf also nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Halogenbestimmung. In ein Becherglas zieht man 10 ccm von der $\frac{1}{10}$ -Normalchlornatriumlösung ab, verdünnt mit ca. 50 ccm Wasser, gibt einige Tropfen Kaliumchromatlösung zu und lässt dann $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung zufließen, bis die Flüssigkeit eine lichtbräunliche Farbe angenommen hat. Ein kleiner Ueberschuss Silberlösung ist jedesmal notwendig, um die Färbung hervorzurufen: man wird in diesem Fall 10,05 bis 10,1 ccm Silberlösung brauchen. Hat man richtig gearbeitet, so werden ein bis zwei Tropfen der $\frac{1}{10}$ -Normalchlornatriumlösung genügen, um die Rotfärbung aufzuheben (Controle beim Ueberstürzen der Reaction).

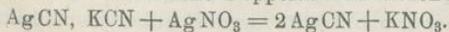
Zur **Silberbestimmung** versetzt man mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Chlornatriumlösung und titirt nach Zusatz von Chromatlösung mit $\frac{1}{10}$ -Silberlösung den Ueberschuss zurück. Die Differenz der Cubikcentimeter Chlornatriumlösung und der Cubikcentimeter Silberlösung, multiplicirt mit dem Coëfficienten für Silber 0,0108, gibt die Menge des vorhandenen Silbers, woraus der Procentgehalt berechnet wird.

2. Methode zur Bestimmung der Blausäure und löslicher Cyanverbindungen von Liebig.

Princip. Liebig hat auf das Verhalten von Silbernitratlösung zu alkalischer Blausäurelösung eine Titirmethode zur Bestimmung der letzteren gegründet. Salpetersaures Silber wirkt auf Cyankalium folgendermassen ein:



es bildet sich hiebei in Wasser lösliches Cyansilbercyankalium. Bringt man aber den geringsten Ueberschuss Silberlösung zu, so wird das Cyandoppelsalz zersetzt und es tritt eine Fällung von weissem Cyansilber ein, da dieses kein Cyankalium mehr vorfindet, um mit ihm das lösliche Doppelsalz zu bilden:



Dieser Punkt wird als das Ende der Titration betrachtet. Ein Atom Silber entspricht also 2 Molekülen Blausäure.

Zur **Ausführung** der Methode bedient man sich am besten der eleganten, von Volhard vorgeschlagenen Modification, wobei man sich statt calibrirter Gefässe einer Wage bedient.

Als Silberlösung für diese Blausäuretitrirung benützt man eine empirische; man löst 2 g Silber oder 3,148 g frisch geschmolzenes reines Silbernitrat in Salpetersäure resp. Wasser und verdünnt auf 1000 g Gesamtgewicht. Da 108 Silber 54 Cyanwasserstoff oder 2 g Silber 1 g Cyanwasserstoff entsprechen, so zeigt 1 g dieser Lösung 1 mg Cyanwasserstoff an. Die Bestimmung kann auf einer gewöhnlichen Apothekerwage, die $\frac{1}{4}$ g mit einiger Verlässigkeit anzeigt, ausgeführt werden. Man misst mit der Pipette 5 ccm der wässrigen zu analysirenden Blausäure ab, und lässt diese in einen etwa 500 ccm fassenden Kolben einfließen, der 30–40 Tropfen gewöhnliche Natronlauge und etwa 100 g Wasser enthält. Der Kolben mit Inhalt wird jetzt tarirt, dann setzt man unter fortwährendem Umschwenken der Flüssigkeit die Silberlösung zu. Der beim Einfallen entstehende Niederschlag verschwindet augenblicklich wieder (?), und zuletzt bleibt plötzlich eine Trübung stehen, die nicht aus Körnchen oder Flocken besteht, sondern durch die ganze Flüssigkeit verteilt ist. Dieser Punkt zeigt das Ende der Titration an. Die Menge der zugesetzten Silberlösung ergibt sich aus der Gewichtszunahme des Kolbens und hieraus lässt sich, da 1 g der Silberlösung 1 mg Blausäure entspricht, leicht der Gehalt der angewandten 5 ccm Blausäurelösung und weiterhin deren Procentgehalt berechnen.

Zur Bestimmung von löslichen Cyaniden verfährt man auf dieselbe Weise. Man wägt circa 5 g des Salzes ab, löst in Wasser, verdünnt bis auf 500 ccm, zieht zu den einzelnen Versuchen mit der Pipette 20 ccm ab und verfährt weiter, wie eben angegeben wurde.

3. Silber- und Kupferbestimmung mittels Rhodanammonium nach Volhard.

Silberbestimmung.

Princip. Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium) NH_4CNS fällt aus einer Silbernitratlösung alles Silber als unlösliches Rhodan-

silber
z. B.
blutro
vorrü
salz
die v
zu de
zählt
sauere
Darst
des v
geste
bei d
Man
als f
Salz
diese
darn
am r
man
Ausl
stoff
lösu
so t
20
ver
aus
ger
die
flie
abe
ver
lösu
mel

silber AgCNS. Setzt man der Silberlösung ein Eisenoxydsalz z. B. Eisenammoniumalaun und Salpetersäure (?) zu, so tritt die blutrote Farbe, welche Rhodanammium in Eisenoxydsalzen hervorruft (?), erst dann auf, wenn alles Silber gefällt ist. Das Ferrisalz dient demnach als Indicator. Auf diesen Vorgängen beruht die von Volhard herrührende Silberbestimmungsmethode, welche zu den schönsten und genauesten massanalytischen Methoden gezählt werden muss.

Vorbereitung und Ausführung. Als Silberlösung, welche sauer sein darf, verwendet man die $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung, deren Darstellung oben angegeben ist.

Eine $\frac{1}{10}$ -Normalrhodanammiumlösung kann wegen des wechselnden Feuchtigkeitsgehalts des Salzes nicht direkt dargestellt werden. Aus diesem Grunde verfährt man ähnlich, wie bei der Darstellung der Normalsalzsäure und der Thiosulfatlösung. Man wägt etwas mehr Rhodanammium auf der Handwage ab, als für eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung nötig ist, nämlich 8 g, löst das Salz in Wasser und verdünnt zu 1 Liter. Der Wirkungswert dieser Lösung muss durch $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung titriert werden; darnach wird sie auf $\frac{1}{10}$ -Normal verdünnt.

Als Indicator benützt man eine kalt gesättigte Eisenammoniumalaunlösung. Der zu titirenden Flüssigkeit setzt man circa 5 ccm einer solchen Lösung zu.

Die zu verwendende Salpetersäure muss durch vorheriges Auskochen frei von niedrigen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs gemacht worden sein (?). Versetzt man eine Eisenoxydsalzlösung mit einigen Cubikcentimetern einer solchen Salpetersäure, so tritt Entfärbung ein.

Titerstellung der Rhodanammiumlösung. Man zieht 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung mit der Pipette in ein Becherglas ab, verdünnt mit Wasser, setzt 5 ccm Eisensalzlösung und hierauf ausgekochte Salpetersäure zu, bis die durch das Eisensalz hervorgerufene Färbung verschwunden ist, und lässt dann aus einer Bürette die Rhodanammiumlösung unter beständigem Umschütteln zufließen. Es entsteht zuerst nur ein weisser Niederschlag, später aber eine blutrote Wolke, die beim Umschütteln rasch wieder verschwindet. Man fährt mit dem Zusatz von Rhodanammiumlösung fort, bis die Flüssigkeit einen beim Umschütteln nicht mehr verschwindenden, lichtbräunlichen Farbenton angenommen

hat, wodurch das Ende der Titration angezeigt wird. Stimmen mehrere Versuche überein, so berechnet man, um wie viel die Rhodanammoniumlösung verdünnt oder verstärkt werden muss, damit 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung und 1 ccm Rhodanlösung gleichwertig sind. Gesetzt man hätte für 20 cm Silberlösung 19 ccm Rhodanlösung gebraucht, so müsste man letztere entsprechend folgender Proportion verdünnen:

$$20 : 19 = 1000 : x, x = 950;$$

d. h. es müssten 950 ccm der Rhodanatlösung mit 50 ccm Wasser verdünnt werden, um einen Liter Rhodanammoniumlösung zu geben, welche mit der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung gleichwertig ist.

Bestimmung des Silbergehalts einer Silbermünze. Man löse ein gewogenes Zwanzigpfennigstück in Salpetersäure und verfare, wie S. 63 angegeben. Zu den einzelnen Versuchen ziehe man je 20 oder 25 ccm der Lösung in ein Becherglas ab und titrire mit Rhodanat, wie oben angegeben. Die Gegenwart des in der Silbermünze enthaltenen Kupfers beeinflusst die Genauigkeit der Methode nicht im Geringsten.

Kupferbestimmung.

Princip. Rhodanammoniumlösung erzeugt in Kupfersalzen bei Gegenwart von schwefliger Säure einen weissen Niederschlag von Kupferrhodanür CuCNS (Formel?). Setzt man nun zur Lösung eines Cuprisalzes mehr $\frac{1}{10}$ -Rhodanammoniumlösung zu, als zur Ausfällung des Kupfers nötig ist, so kann man nach dem Abfiltriren des Rhodankupfers im Filtrat leicht den Ueberschuss der Rhodanlösung mittels der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung zurücktitriren und daraus weiterhin die in der zu analysirenden Substanz vorhandene Kupfermenge berechnen.

Krystallisirtes Kupfersulfat. Man wägt circa 0,5 g reines krystallisirtes Kupfersulfat in einen 100 oder 200 ccm-Kolben ab, löst das Salz in wenig Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure im Ueberschuss zu. Man lässt alsdann in die siedend heisse Flüssigkeit titrirte Rhodanammoniumlösung in solcher Menge einfließen, dass man sicher ist alles Kupfer als Rhodanür gefällt zu haben (Probe?), und gibt schliesslich noch eine kleine Menge überschüssiger Rhodanlösung zu, worauf man den Versuchskolben aufs Wasserbad setzt und hier das gebildete Rhodankupfer vollständig absitzen lässt. Nach-

dem
filtrir
mit
 $\frac{1}{10}$ -N
einer
Färb
hat,
man
auf d
gewe
subtr
zur F

M
Da in
säure
der N
schwe
D
falls z
nach

F
sauer
von U
(U
S
phos

B
lösun
Uran
Menge
demna
gelöst
ist ein

dem die Flüssigkeit erkaltet ist, füllt man bis zur Marke, und filtrirt (?). Nun versetzt man einen aliquoten Teil des Filtrats mit 5 ccm Eisensalzlösung und Salpetersäure und titrirt mit der 1/10-Normalsilberlösung auf farblos. Zur Controle lässt man aus einer Messpipette wieder Rhodanlösung bis zur lichtbräunlichen Färbung der Flüssigkeit zufließen; wenn man richtig gearbeitet hat, muss der erste Tropfen diese Reaktion hervorrufen. Wenn man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung auf die Gesamtmenge berechnet und von der ursprünglich angewendeten Anzahl Cubikcentimeter der Rhodanammoniumlösung subtrahirt, so findet man, wie viele Cubikcentimeter der letzteren zur Fällung des Kupfers nötig waren.

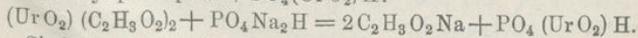
1 ccm 1/10-Normalrhodanat = 0,00633 g Cu.

Nickelmünze. Man bestimme den Kupfergehalt einer solchen. Da in diesem Falle die zu titrende Lösung sehr stark salpetersäurehaltig ist, so neutralisirt man mit Soda, bis ein eben bleibender Niederschlag entsteht, welcher sich in der nachher zugesetzten schwefligen Säure wiederum auflöst.

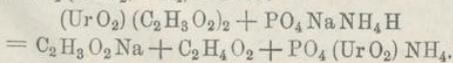
Die Bestimmung der Halogene, welche diese Methode ebenfalls zulässt, s. Volhard, Ann. d. Chem. 190, 40; man führe darnach eine Halogenbestimmung aus.

4. Phosphorsäurebestimmung.

Princip. Uransalzlösungen erzeugen in der heissen essigsauren Lösung von Phosphaten einen hellgelben Niederschlag von Uranylphosphat, $\text{PO}_4(\text{UrO}_2)\text{H}$:



Sind Ammoniaksalze zugegen, so fällt Uranylammioniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{UrO}_2)\text{NH}_4$, nieder:



Beide Uranylphosphate werden durch Ferrocyankaliumlösung nicht verändert, während aus Uranylacetat rotbraunes Uranylferrocyanid niedergeschlagen wird; bei sehr geringen Mengen von Uran färbt sich die Flüssigkeit rotbraun. Es können demnach durch dieses Reagens selbst ganz geringe Mengen von gelösten Uranylsalzen nachgewiesen werden. Auf diese Reaktionen ist eine massanalytische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure

gegründet. Sie besteht darin, dass man eine Uransalzlösung von bekanntem Gehalt so lange zu der essigsäuren Lösung eines Phosphats fließen lässt, bis eben alle Phosphorsäure ausgefällt ist. Man erkennt dies daran, dass ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium, dem Indicator, eben braunes Uranylferrocyanid gibt. (Tüpfelanalyse.)

Zur Ausführung dieser Methode sind folgende Lösungen erforderlich. 1) Eine Lösung von reinem Natriumammoniumphosphat, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, welche 14,718 g des Salzes in Liter enthält. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,005 g P_2O_5 .

2) Eine Lösung von Ammoniumacetat. Man löst 100 g dieses Salzes in Wasser, setzt 100 ccm 30 procentiger Essigsäure (1,04 sp. G.) zu und verdünnt mit Wasser bis zum Liter.

3) Eine Lösung von Uranylacetat. Man löst circa 35 g feingeriebenes Uranylacetat unter Zusatz von etwas Essigsäure in Wasser und verdünnt zum Liter. Die Lösung wird, wenn nötig, nach einigem Stehen filtrirt.

Titerstellung der Uranlösung. Man zieht 30 ccm Phosphorsalzlösung = 0,15 Phosphorsäureanhydrid mittels der Pipette in ein Becherglas ab, fügt 10 ccm der Ammoniumacetatlösung und 10 ccm Wasser zu, erhitzt das Ganze auf einem kochendem Wasserbade und lässt aus einer mit der einzustellenden Uranlösung gefüllten Bürette letztere zufließen, so lange man noch die Bildung eines Niederschlags beobachten kann. Dann bringt man nach dem Umrühren einen Tropfen der Lösung auf einen Porzellanteller und lässt von der Seite her einen Tropfen frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung zufließen. Entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten kein rotbrauner Niederschlag oder Schimmer, so ist die Anfällung der Phosphorsäure noch nicht beendet. Man fährt mit dem Zusatz der Uranlösung fort, bis die erwähnte Braunfärbung eben eintritt. Es müssen mehrere Versuche übereinstimmen. Man liest ab und erfährt so, wie viele Cubikcentimeter der Uranlösung man braucht, um 0,15 g P_2O_5 auszufällen, worauf man sie, wenn nötig, so verdünnt, dass 30 ccm hiezu gebraucht werden, dass also 1 ccm der Uranlösung 0,005 Phosphorsäureanhydrid entspricht.

Anwendung. Die Methode lässt sich zur Bestimmung des Phosphorsäuregehalts freier Phosphorsäure, phosphorsaurer Alkalien,

alkali
Eisen-

dass
sind,
niuma
titrire

K
verset
zur v
hitze

F
(Gluc
so än
Flüssi
Folge
ab. (E
und M
Erwär

I
zucke
einan
zucke
dünn
der
Auf
stim

7
lösun
Weis

1
Wass
2
natro
Liter

1)

alkalischer Erden etc. anwenden, nicht aber bei Anwesenheit von Eisen- oder Aluminiumoxyd (?).

Natriumphosphat. Man wäge soviel dieses Salzes ab, dass nicht mehr als 0,6 g Phosphorsäureanhydrid darin enthalten sind, löse in einem 200 ccm-Kölbchen, füge etwa 10 ccm Ammoniumacetat hinzu und fülle mit Wasser bis zur Marke. Hierauf titriere man je 50 ccm davon, wie oben angegeben.

Knochenasche. Man löse in möglichst wenig Essigsäure, versetze zuerst in der Kälte mit etwas weniger Uranlösung, als zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure erforderlich ist, erhitzte dann und beende die Titration wie oben.

5. Traubenzuckerbestimmung.¹⁾

Princip. Erwärmt man eine Lösung von Traubenzucker (Glucose, Dextrose) mit einer alkalischen Lösung von Kupferoxyd, so ändert sich nach kurzer Zeit die ursprünglich blaue Farbe der Flüssigkeit, sie wird grünlich und trüb, und es scheidet sich in Folge der reducirenden Wirkung des Zuckers rotes Kupferoxydul ab. (Ebenso wie Traubenzucker wirken Lävulose, Milchzucker und Maltose; Rohrzucker hingegen erst, nachdem er durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure invertirt (?) worden ist.)

Das Reductionsverhältniss zwischen Kupfer und Traubenzucker ist variabel, indem es von der Concentration der aufeinander wirkenden Lösungen abhängt. So reduciren 0,5 g Traubenzucker in ungefähr 1procentiger Lösung 105,2 ccm unverdünnter Fehling'scher Lösung (siehe unten), dagegen 101,1 ccm der mit 4 Volumen Wasser verdünnten Fehling'schen Lösung. Auf dieses Verhalten ist folgendes Titrationsverfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers gegründet.

Titerflüssigkeit. Als solche dient eine alkalische Kupferlösung, die sogenannte Fehling'sche Lösung, welche in folgender Weise bereitet wird:

1) 34,639 g reines krystallisirtes Kupfersulfat werden in Wasser gelöst und mit Wasser auf einen halben Liter verdünnt.

2) 173 g Seignettesalz ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$) und 50 g Aetznatron werden in Wasser gelöst und mit Wasser auf einen halben Liter verdünnt.

1) Vgl. Soxhlet, Journ. f. prakt. Ch. 21, 289.

Diese beiden Lösungen zu gleichen Volumenteilen gemischt bilden die sogenannte Fehling'sche Lösung. Das Mischen erfolgt erst unmittelbar vor dem Gebrauche (?). Da, wie oben angegeben, 105,2 ccm dieser Flüssigkeit durch 0,5 g Traubenzucker in ungefähr 1procentiger Lösung reducirt werden, so entsprechen 50 ccm der Fehling'schen Lösung 0,2376 g Traubenzucker in ungefähr 1procentiger Lösung.

Ausführung. Man stellt zunächst eine Lösung des zu analysirenden Zuckers her, indem man zweckmässig 10 g in Wasser auflöst und auf 250 ccm verdünnt. Hierauf werden je 25 ccm Kupfersulfat- und Seignettesalzlösung gemischt, so dass man 50 ccm Fehling'scher Lösung erhält. Dieselben erhitzt man in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen und lässt von der Zuckerlösung aus einer Bürette portionenweise so lange zufließen, bis die Flüssigkeit nach 2 Minuten langem Aufkochen nicht mehr blau erscheint, also alles Kupferoxyd in Kupferoxydul übergeführt ist.

Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Lösung annähernd fest. Nur annähernd ist das Resultat deshalb, weil die angewendete Zuckerlösung noch nicht die geforderte Concentration (1%) besitzt. Jedoch ist das Resultat genügend, um die Zuckerlösung daraufhin durch geeignete Verdünnung mit Wasser, dessen Menge berechnet wird, in eine ungefähr 1procentige zu verwandeln. Gesetzt man hätte zur Erreichung des Endpunktes bei der Vorprobe 8 ccm der Zuckerlösung (10 g Traubenzucker in 250 ccm) gebraucht, so müsste man, — da 50 ccm der Fehling'schen Lösung 0,2376 g Traubenzucker = 23,76 ccm, rund 24 ccm einer 1procentigen Traubenzuckerlösung entsprechen, — 8 ccm auf 24 ccm, also das 3fache, verdünnen, um eine Lösung von annähernd 1% Traubenzuckergehalt zu bekommen. Man verdünnt daher 100 ccm obiger Zuckerlösung auf 300 ccm und führt mit dieser verdünnten, annähernd 1procentigen Flüssigkeit die folgenden Titrationsen aus.

Man erhitzt 50 ccm Fehling'scher Lösung mit so viel Cubikcentimetern Zuckerlösung, dass darin ungefähr diejenige Zuckermenge enthalten ist, welche aus 50 ccm Kupferlösung sämtliches Kupfer als Oxydul auszuscheiden vermag. Im angegebenen Beispiele wählt man 23 ccm. Man kocht 2 Minuten und prüft

dann, o
Zwecke
Falten
bar grü
ist es g
Um die
Flüssig
setzt m
die An
von Ku
Kupfer
hält,
und m
wie de
lösung
von K
Zucker
fährt r
fort, b
Menge
von d
frei b
Quant
50 ccm
5—6 V
An
die Zu
50 ccm
23,
24,
25,
24,
24,
24,
E
Zahle
ungef
0,2376

dann, ob die Lösung noch Kupfer enthält oder nicht. Zu diesem Zwecke muss die Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter filtrirt werden. Ist das Filtrat grün oder gut erkennbar grünlich, so ist eine weitere Prüfung auf Kupfer überflüssig; ist es gelb, so kann noch immer Kupfer in demselben gelöst sein. Um dies zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit abfiltrirt ist, das Filtrat mit Essigsäure an und versetzt mit Ferrocyankaliumlösung. Dunkle Rotfärbung zeigt die Anwesenheit grösserer Mengen, ein blasses Rosa eine Spur von Kupfer an, tritt gar keine Färbung ein, so ist alles Kupfer ausgefällt. Wenn das Filtrat noch Kupfer enthält, so war die angewandte Menge Zuckerlösung ungenügend und man lässt bei einem zweiten Versuche, der sonst genau wie der eben beschriebene ausgeführt wird, etwa 1 ccm Zuckerlösung mehr zufließen. Erwies sich dagegen das Filtrat frei von Kupfer, so nimmt man bei dem zweiten Versuche 1 ccm Zuckerlösung weniger. In der Anstellung solcher Versuche fährt man, systematisch immer engere Grenzen ziehend, so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 ccm verschiedene Mengen Zuckerlösungen angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen diesen beiden Mengen liegende Quantität Zuckerlösung wird als diejenige betrachtet, welche gerade 50 ccm Fehling'scher Lösung entspricht. In der Regel sind 5—6 Versuche anzustellen, um die richtige Menge zu finden.

Angenommen, dass in dem obenerwähnten Beispiel, nachdem die Zuckerlösung verdünnt worden war, von dieser Lösung zu je 50 ccm Fehling'scher Lösung zugesetzt wurden:

23,0 ccm:	Filtrat ist	blaugrün,
24,0	" "	" grünlich,
25,0	" "	" gelb, keine Kupferreaktion,
24,5	" "	" gelb, mit Blutlaugensalz dunkelrot,
24,7	" "	" " " " hellrot,
24,8	" "	" " " " keine Reaktion.

Es entsprechen dann 24,75 ccm (das Mittel der beiden letzten Zahlen) den 50 ccm Kupferlösung. 24,75 ccm der verdünnten, ungefähr 1procentigen Traubenzuckerlösung enthalten demnach 0,2376 g Traubenzucker (vgl. oben). 10 g Traubenzucker waren

in 250 ccm gelöst und diese Lösung ist aufs Dreifache verdünnt worden. Es folgt aus der Proportion:

$$24,75 : 0,2376 = 750 : x,$$

dass in 10 g des analysirten Zuckers $x = 7,2$ g wasserfreien Traubenzuckers enthalten sind, der Zucker mithin als 72procentig betrachtet werden muss.

Bei stark gefärbten Flüssigkeiten lässt sich der Kupfergehalt im Filtrat schwierig durch die Ferrocyankaliumreaktion erkennen. Man kann in solchen Fällen Zuckerlösung als Indicator anwenden. Man kocht das Filtrat im Becherglas mit einigen Tropfen der Zuckerlösung etwa 1 Minute und lässt 3—4 Minuten ruhig stehen. Hierauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Becherglase und wischt den Boden des letzteren mit einem Stück Filtrirpapier aus; war noch Kupfer in Lösung, so ist das Papier durch Kupferoxydul rot gefärbt.

Bei der Bestimmung des Traubenzuckers im diabetischen Harn verfährt man genau ebenso wie oben angegeben, nur benützt man als Endreaktion das Verschwinden der blauen Farbe der Flüssigkeit.

annt

ben-
be-

fer-
ion
tor
gen
gen
er-
ir-
ch

rn
an
er

