

weniger ab als von Wasser. Ferner traten größere Abweichungen auf bei konzentrierten laugenhaften Flüssigkeiten und bei Säuren (von 95% Schwefelsäure flossen aus einer Pipette zu 100 *ccm* sogar 442 *cmm* und selbst aus einer zu 10 *ccm* noch 85 *cmm* weniger aus als von Wasser). Die Abweichungen hängen sowohl ihrer Größe als auch ihrem Sinne nach von der Auslaufzeit ab, derart, daß man durch deren Verlängerung negative Abweichungen kleiner machen und sogar in positive verwandeln kann. Man wird deshalb gut tun, gegebenenfalls die Auslaufzeit der Geräte für Wasser und die betreffende andere Flüssigkeit zu bestimmen, und wenn die Differenz der Ablaufzeiten zwei Sekunden überschreitet, den Raumgehalt auch für die andere Flüssigkeit zu ermitteln. Will man diese Ermittlung umgehen, so kann dies dadurch geschehen, daß man sich Pipetten bedient, die sowohl eine Marke auf Ausguß wie eine solche auf Einguß haben. Man saugt dann die konzentrierte Flüssigkeit bis zur Marke auf Einguß an und spült, nachdem man hat ausfließen lassen, die Pipette sorgfältig aus.

Einteilung der Maßanalyse.

Die Maßanalyse zerfällt in:

- A. Die Alkalimetrie und Acidimetrie.
- B. Die Oxydations- und Reduktionsanalysen.
- C. Die Fällungsanalysen.

A. Die Alkalimetrie und Acidimetrie

ist die Lehre von der Messung der Basen und Säuren. Zur Messung einer Base (eines Hydroxyds) bedarf man einer Normalsäure und umgekehrt erfordert die Messung einer Säure eine Normalalkalilösung. In beiden Fällen wird der Endpunkt der Reaktion mit Hilfe eines passenden Indikators angezeigt. Von der richtigen Wahl und Verwendung des Indikators hängt die Genauigkeit des Versuches ab; deshalb wollen wir gleich an dieser Stelle einiges über die am häufigsten verwendeten Indikatoren vorausschicken.

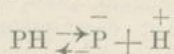
Indikatoren.¹⁾

Die in der Alkalimetrie und Acidimetrie verwendeten Indikatoren sind meistens Farbstoffe, welche zu den sehr schwachen oder mittelstarken Säuren gehören; einige wenige Indikatoren sind schwache Basen. Damit ein Elektrolyt die Rolle eines Indikators übernehmen kann, muß er nach

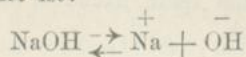
¹⁾ Vgl. auch Jul. Stieglitz: Theorie der Indikatoren, Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 210.

Ostwald¹⁾ im nicht dissoziierten, elektrisch neutralen Zustand eine andere Farbe besitzen als seine Ionen und ein Indikator wird um so empfindlicher sein, je ausgesprochener dieser Farbenunterschied und je weniger der Indikator elektrolytisch dissoziiert ist.

Das Phenolphthalein (PH) ist eine sehr schwache Säure, die infolgedessen beim Lösen in wässrigem Alkohol in äußerst geringem Maße gemäß dem Schema:



zerfällt. Das elektrisch neutrale Molekel (PH) ist farblos, das Anion P intensiv rot gefärbt. Die wässrige Lösung des Phenolphthaleins aber ist farblos, weil nicht genügend P-Ionen vorhanden sind. Fügen wir der Lösung eine Spur einer starken Base (NaOH) hinzu, von der wir wissen, daß sie fast vollständig in Metall- und Hydroxylionen dissoziiert ist:



so werden die Hydroxylionen mit den Wasserstoffionen Wasser bilden, das gestörte Gleichgewicht wird wieder hergestellt, indem mehr PH in die P- und H-Ionen zerfällt, bis schließlich so viel P-Ionen in der Lösung vorhanden sind, daß die rote Farbe zum Vorschein kommt. Fügt man eine Spur einer Säure zu der eben rot gewordenen Lösung, so spielt sich der umgekehrte Vorgang ab: durch die Vergrößerung der Konzentration der Wasserstoffionen wird die Dissoziation des Phenolphthaleins zurückgedrängt und die Lösung wird farblos. Es ist nun klar, je geringer der Dissoziationsgrad des Indikators, desto weniger Säure und Base ist erforderlich, um den gewünschten Umschlag hervorzubringen, desto empfindlicher ist der Indikator.

Die für die Alkalimetrie und Acidimetrie vorgeschlagene Zahl der Indikatoren ist eine sehr große. Ich werde aber hier nur die gebräuchlichsten besprechen, und zwar Methylorange, Lackmoid, Lackmus, Phenolphthalein und Methylrot.

Die zwei ersten haben ausgesprochenen Säurecharakter, Lackmus ist eine schwache Säure und Phenolphthalein ist eine sehr schwache Säure.

1. Methylorange.²⁾

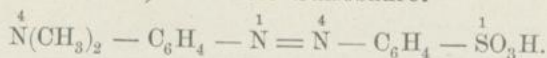
Unter „Methylorange“ versteht G. Lunge, der diesen Indikator zuerst empfahl,³⁾ entweder die freie Sulfosäure des Benzolazodimethylanilins oder deren Natrium- oder Ammoniumsalz.

¹⁾ Lehrbuch der allgem. Ch.

²⁾ Im Handel kommt dieser Farbstoff unter verschiedenen Namen vor, wie Helianthin, Orange III, Tropäolin D, Porisiers Orange III, Dimethylanilinorange, Mandarinorange und Goldorange.

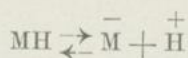
³⁾ B. B. 11 (1878), S. 1944. — Zeitschr. f. ch. Industrie 1881, S. 348, Handbuch für Sodaindustrie, I. Aufl. (1879), S. 52, Handbuch für Sodaindustrie, II. Aufl. (1893), S. 151.

a) Die freie Sulfosäure.



Die freie Sulfosäure³⁾ stellt im festen Zustande rotviolette Kristallschuppen dar, welche in viel Wasser löslich sind. Löst man es in möglichst wenig Wasser, so erhält man eine deutlich rotorange gefärbte Lösung, deren Farbe bei weiterem Wasserzusatz allmählich von Rot durch Orange in Gelb übergeht. Versetzt man nun die gelb gewordene Lösung mit einer Spur einer starken Säure, so wird die Lösung wieder rot und beim weiteren starken Verdünnen mit Wasser oder durch Kochen wieder orange und schließlich gelb. Der Grund hiervon ist folgender:

Beim Lösen der freien Sulfosäure, der ich der Einfachheit halber die Formel MH gebe, wird sie gemäß dem Massenwirkungsgesetze nach dem Schema:



in negative, intensiv gelb gefärbte M-Ionen und in farblose H-Ionen elektrolitisch dissoziiert. In der konzentrierten Lösung sind aber so wenig der gelben M-Ionen vorhanden, daß sie fast ohne Einfluß auf die Farbe der roten, elektrisch neutralen MH-Molekel sind. Bei zunehmender Verdünnung aber nimmt die Dissoziation zu, so daß bald genügend M-Ionen vorhanden sind, um mit den roten MH-Molekeln die orange Mischfarbe zu geben, und bei noch weiterer Verdünnung vermehren sie sich so, daß ihre gelbe Farbe vorwiegt. Fügt man zu der gelben Lösung eine Spur einer starken Säure, so nimmt die Konzentration der Wasserstoffionen zu, wobei die Dissoziation zurückgedrängt und die rote Farbe wieder hergestellt wird. Durch erneutes Verdünnen mit Wasser oder durch Kochen wiederholt sich der Vorgang und die Lösung wird wieder gelb.

Will man eine Natriumhydroxydlösung mit einer $\frac{1}{10}$ n. Säure titrieren, so setzt man der Alkalilösung ein wenig Methylorange hinzu und läßt die Säure zufließen, bis die Lösung deutlich rot erscheint. Die Rosafärbung wird aber erst dann auftreten, wenn alles Alkali von der Säure neutralisiert und ein Überschuß der letzteren zugesetzt worden ist. Dieser Überschuß an Säure bedingt einen Fehler in der Analyse, der um so größer ist, je mehr man von dem Indikator verwendet und je verdünnter die Lösung ist.

Wir sehen daraus, daß je schwächer der saure Charakter des Indikatoren, desto empfindlicher ist er. Dasselbe gilt natürlich von Indikatoren von basischem Charakter.

³⁾ Vgl. Jul. Stieglitz, Chem. Zentralbl. 1904, S. 210.

Aus dem Gesagten ergibt sich die wichtige Regel:

Man verwende bei der Titration stets die geringst mögliche Menge des Indikators, und da der Umschlag der Farbe von der Konzentration, nicht von der absoluten Menge der Säure abhängig ist, so trachte man danach, der zu titrierenden Lösung dieselbe Konzentration zu geben, welche bei der Titerstellung der Normallösung vorhanden war.

Sehr scharf ist der Umschlag bei Anwendung von 100 *ccm* Lösung und Titration mit $\frac{1}{1}$ normaler Säure. Auch noch bei $\frac{1}{5}$ normaler Säure ist der Umschlag sehr deutlich, weniger bei $\frac{1}{10}$ normalen Säuren, doch ist der Indikator auch hier sehr gut zu verwenden, wenn man bei der Titerstellung dieselbe Verdünnung benützt wie bei der Analyse.

Wie steht es mit dem Endpunkte beim Titrieren einer Säure mit Alkalihydroxydlösung und Methylorange als Indikator?

Fügen wir einige Tropfen Methylorangelösung zu 100 *ccm* Wasser, so werden diese deutlich gelb gefärbt. Denken wir uns nun, es sei in diesen 100 *ccm* Wasser so viel gasförmiger Chlorwasserstoff enthalten wie in 10 *ccm* einer $\frac{1}{10}$ normalen Salzsäure, so wird die Lösung stark rot. Um aber die ursprüngliche

Gelbfärbung wieder zu erhalten, müßte man genau 10 *ccm* $\frac{n}{10}$ Alkalihydroxydlösung hinzufügen, aber keinen Überschuß an Alkali, weil das Wasser an und für sich genügt, um die freie Sulfosäure so weit zu zerlegen, daß Gelbfärbung auftritt.

Hieraus ist ersichtlich, daß es nicht einerlei ist, ob man bei Anwendung von Methylorange die Titration mit der Säure oder mit der Lauge beendet. Im ersten

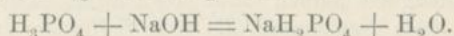
Falle wird man für T *ccm* $\frac{n}{10}$ Alkalilösung T + t *ccm* und im letzten Falle genau T *ccm* $\frac{n}{10}$ Säure nötig haben.

Methylorange ist also gegen Alkalien empfindlicher als gegen Säuren und doch pflegt man meistens die Titrationen mittels dieses Indikators mit einer Säure zu beendigen, weil für die meisten Augen der Übergang von gelb in rot leichter wahrgenommen werden kann als umgekehrt. Prinzipiell richtiger wäre es, wie F. Glaser empfiehlt, umgekehrt zu verfahren.

Darstellung des Methylorange-Indikators.

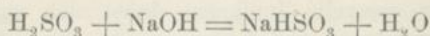
Man löst 0.02 g des festen Methylorange¹⁾ in 100 ccm heißem destillierten Wasser, läßt erkalten und filtriert etwa ausgeschiedene Sulfosäure ab.

Anwendung: Methylorange eignet sich zur Titration von starken Säuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄), ferner von Phosphorsäure und schwefliger Säure. Von den starken Säuren lassen sich die Salz- und Salpetersäure am schärfsten, die Schwefelsäure etwas weniger scharf titrieren. Titriert man freie Phosphorsäure auf Zusatz von Methylorange mit Natronlauge, so tritt der Umschlag von rot in gelb ein, wenn $\frac{1}{3}$ der Phosphorsäure neutralisiert ist.



Die primären Alkaliphosphate verhalten sich Methylorange gegenüber neutral, die tertiären und sekundären dagegen basisch. Mit $\frac{1}{2}$ normalen Lösungen ist der Endpunkt der Reaktion ziemlich scharf, bei $\frac{1}{10}$ normalen ist dies weniger der Fall, es tritt eine Übergangsfärbung ein, die dann auf Zusatz von ca. 0.3 ccm der $\frac{1}{10}$ Normallauge in reingelb umschlägt.

Schweflige Säure. Bei der Titration von schwefliger Säure mit Natronlauge tritt Gelbfärbung ein, wenn die Hälfte der Säure neutralisiert ist:



NaHSO₃ ist somit gegen Methylorange neutral.

Die schwachen Säuren, wie HCN, CO₂, H₂S, As₂O₃, B₂O₃, CrO₃, reagieren, wenn in mäßiger Menge vorhanden, gar nicht auf Methylorange. CO₂ und H₂S erzeugen orange-rötliche Färbung nur, wenn sie in sehr großer Menge vorhanden sind, deshalb lassen sich die Alkalisalze dieser Säuren mit Methylorange recht exakt titrieren.

Organische Säuren können nicht mit Methylorange titriert werden.

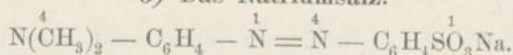
Die starken und schwachen Basen (NaOH, KOH, NH₄OH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Mg(OH)₂) lassen sich außerordentlich exakt mit Methylorange titrieren, ebenso die Aminbasen (Methyl- und Äthylamin etc.); die ganz schwachen Basen, wie Pyridin, Anilin und Toluidin, dagegen nicht.

Salpetrige Säure kann nicht ohne weiteres mit Methylorange titriert werden, weil der Farbstoff durch diese Säure zerstört wird. Versetzt man die freie salpetrige Säure enthaltende Lösung mit einem

¹⁾ In Ermangelung der festen Sulfosäure löst man 0.022 g des Natriumsalzes in 100 ccm Wasser, versetzt mit 0.67 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl, läßt einige Zeit stehen und filtriert von etwa ausgeschiedenen Kriställchen ab.

Überschuß von Lauge, fügt dann Methylorange hinzu und titriert den Überschuß des Alkalis mit Säure zurück, so gelingt die Titration recht scharf.

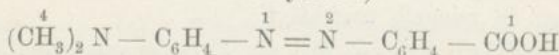
b) Das Natriumsalz.



Für die Anwendung des Natriumsalzes als Indikator gilt dasselbe wie für die freie Sulfosäure, nur ist zu erwähnen, daß das käufliche Salz oft mit geringen Mengen Natriumkarbonat verunreinigt ist, wodurch es um ein geringes weniger empfindlich wird als die freie Sulfosäure. Ist es rein, so ist es ebenso empfindlich wie diese.

Der Umschlag der gelben Farbe des Natriumsalzes in rot erfolgt erst, wenn aus dem Natriumsalz die freie Sulfosäure durch eine äquivalente Menge der starken Säure in Freiheit gesetzt worden ist und die Dissoziation der Sulfosäure durch noch mehr Säure zurückgedrängt ist. Freilich ist die zur Freisetzung der Sulfosäure nötige Säuremenge nicht meßbar.

2. Methylrot.¹⁾



Paradimethylamidoazobenzol-o-Karbonsäure.

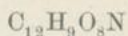
Dieser sehr wertvolle Indikator eignet sich zur Titration von schwachen Pflanzenbasen und Ammoniak. Die wässrige Lösung des Methylrots ist orange gefärbt, fügt man einige Tropfen derselben zu 50–100 *ccm* Wasser, so wird dieses schwach gelb gefärbt. Durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure schlägt die Farbe sofort ohne Zwischennüance in violettrot um und wird durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge oder Ammoniak wieder fast farblos. Gegen Kohlensäure ist Methylrot wenig empfindlich, aber immerhin empfindlicher als Methylorange, und eignet sich infolgedessen weniger gut als letzteres zur Titration von Karbonaten. Der Hauptvorteil dieses Indikators liegt in dem außerordentlich scharfen Umschlag von ganz schwach gelb in violettrot, sogar bei der Titration von Ammoniak.

Darstellung des Indikators. Man löst 0.02 *g* der freien Säure in 100 *ccm* heißem Wasser, läßt erkalten und filtriert. Für je 100 *ccm* zu titrierende Lösung verwendet man 2–3 Tropfen des Indikators.

Das von H. W. Langbeck (Chem. News 43, S. 162) empfohlene Ortho-Nitrophenol als Indikator hat gegenüber Methylorange und Methylrot keine Vorteile. Gegen Kohlensäure ist es durchaus nicht unempfindlich. Durch Alkalien wird es gelb, durch Säuren farblos.

¹⁾ E. Rupp und R. Loose, B. B. 41 (1908), S. 3905.

3. Lackmoid oder Resorzinblau.



Lackmoid wird erhalten durch Erhitzen von Resorzin mit Natriumnitrit bei nicht zu hoher Temperatur. Die Konstitution dieses Farbstoffes ist nicht völlig aufgeklärt. Reines Lackmoid ist in Wasser löslich (unreines sehr schwer), leichter in Alkohol, Eisessig, Aceton und Phenol, weniger leicht in Äther. Ob ein käufliches Lackmoid sich zur Herstellung des Indikators eignet, ermittelt man durch Kochen mit Wasser. Wird das Wasser intensiv und schön blau gefärbt, so ist das Produkt brauchbar. In diesem Falle zeigt auch die alkoholische Lösung eine rein blaue und nicht wie bei unreinen Präparaten eine mehr ins Violett spielende Farbe.

Darstellung von reinem Lackmoid:

Man löst das gute Handelsprodukt in 96%igem Alkohol in der Wärme, filtriert und läßt die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten.

Darstellung des Indikators. Man löst 0.2 g des gereinigten Produkts in 100 *ccm* Alkohol.

Verhalten des Lackmoids zu Säuren und Basen:

Versetzt man eine durch Säuren ziebelrot gefärbte Lackmoidlösung mit Alkalihydroxydlösung, so nimmt die rote Farbe allmählich ab, wird violettrot und schlägt auf weiteren Alkalizusatz scharf in rein blau um. Verdünnt man die violett gewordene Lösung mit viel Wasser, so wird sie blau.

Anwendungen: Lackmoid eignet sich zur Titration von starken Säuren und Basen, auch von Ammoniak, nicht aber zur Titration von salpetriger Säure und schwachen Säuren.

4. Lackmus.

Der eigentlich färbende Teil des Lackmus, das Azolithmin, bildet ein dunkelbraunes Pulver, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Mit Alkalien bildet es leichtlösliche blaue Salze. Neben dem Azolithmin enthält Lackmus andere Farbstoffe, welche in Alkohol mit roter Farbe löslich sind.

Der Lackmus kommt in kleinen Würfeln gemengt mit viel Calciumkarbonat in den Handel; die Farbstoffe sind darin in Form von wasserlöslichen Kalisalzen vorhanden. Extrahiert man das käufliche Material mit Wasser, so erhält man eine Lösung von blauen und rotvioletten Farbstoffen, welche beim Ansäuern ziebelrot werden, beim Alkalischemachen aber keine rein blaue, sondern eine rot-

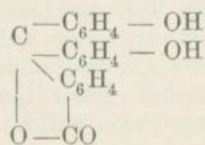
violette Farbe geben, die nur durch sehr viel Alkali blau wird. Eine derartige Lösung bildet einen sehr wenig empfindlichen Indikator und ist für feinere Bestimmungen ganz unbrauchbar. Es sind nun verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um einen empfindlichen Indikator zu erhalten, wovon ich die von Fr. Mohr hier schildern will.

Reinigung des Lackmus nach Mohr: Man bringt die nicht zerkleinerten Lackmuswürfel in eine Porzellanschale, übergießt sie mit 85%igem Alkohol, digeriert einige Zeit unter Umrühren im Wasserbade, gießt die Lösung ab und wiederholt diese Operation dreimal. Durch diese Extraktion mit Alkohol hat man die unempfindlichen Farbstoffe entfernt. Nun werden die zurückgebliebenen Würfel mit heißem Wasser ausgezogen und weil der Rückstand fast nicht zu filtrieren ist, gießt man die Lösung samt Rückstand in einen hohen Glaszylinder, läßt einige Tage stehen und hebert dann die überstehende klare Lösung ab, engt sie auf ca. $\frac{1}{3}$ ein und übersättigt mit Essigsäure, um vorhandene Pottasche zu zerstören. Hierauf verdampft man bis zur Sirupkonsistenz und übergießt die Masse mit einer größeren Menge 90%igen Alkohols. Dadurch wird der blaue Farbstoff gefällt, während der noch bleibende violette Farbstoff sowie das Kaliumacetat in Lösung bleiben. Man filtriert, wäscht mit Alkohol und löst den Rückstand in so viel warmem Wasser, daß drei Tropfen der Lösung genügen, um 50 ccm Wasser deutlich zu färben.

Anwendung: Der Lackmus eignet sich zur Titration von organischen und starken anorganischen Säuren, von Alkali-, Erdalkalihydroxyden und Ammoniak und zur Titration von Karbonaten in der Hitze, nicht aber in der Kälte.

Lackmuslösung ist in Flaschen mit Baumwollpfropfen aufzubewahren. In verschlossenen Flaschen tritt bald Schimmelbildung ein und der Indikator wird unbrauchbar.

5. Phenolphthalein.

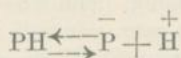


Vermöge der Hydroxylgruppen ist das Phenolphthalein eine ganz schwache Säure. Es ist nicht löslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist.

Darstellung des Indikators. 1 g reines Phenolphthalein des Handels wird in 100 ccm 96%igem Alkohol gelöst.

Eigenschaften: Das Phenolphthalein, welches ich mit (PH) bezeichnen will, ist in elektrisch neutralem Zustand farblos, dagegen ist das P-Ion intensiv rot gefärbt. Fügt man aber einen Tropfen des Indikators zu reinem destillierten Wasser, so bleibt die Lösung farblos.

Die sehr schwache Säure ist in ganz geringer Menge nach der Gleichung:



elektrolytisch dissoziiert worden, es sind aber nicht genügend P-Ionen vorhanden, um die Lösung rot zu färben.

Fügt man eine Spur Alkalihydroxyd hinzu, so treten die daraus abgespaltenen Hydroxylionen mit den Wasserstoffionen sofort zu neutralen Wassermolekeln zusammen, wodurch die Dissoziation des PH im Sinne von links nach rechts fortschreitet etc., bis schließlich die Konzentration der P-Ionen so zugenommen hat, daß ihre rote Farbe sichtbar wird. Durch Zusatz einer Spur von Säure, auch der allerschwächsten (CO_2 , H_2S etc.), wird die Dissoziation sofort zurückgedrängt, die Lösung wird farblos.

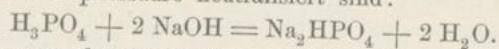
Anwendungen: Phenolphthalein eignet sich ganz vorzüglich zur Titration organischer und anorganischer Säuren und starker Basen, nicht aber für Ammoniak.

Versetzt man eine durch Phenolphthalein und wenig Alkali rotgefärbte Lösung mit einer konzentrierten Alkalihydroxydlösung, so verschwindet die rote Farbe und kehrt bei der Verdünnung der Lösung mit Wasser nicht wieder. Es muß jedenfalls das Phenolphthalein zerstört worden sein. Man kann also konzentrierte Alkalihydroxyde, wenn Phenolphthalein als Indikator dient, nicht ohne vorhergehende Verdünnung mit Wasser titrieren.

Phenolphthalein ist das empfindlichste Reagens auf Säuren, das wir besitzen, noch viel empfindlicher als Methylorange, denn wir können damit geringe Spuren der schwächsten Säure mit Sicherheit nicht nur nachweisen, sondern auch bestimmen.

Das gewöhnliche destillierte Wasser ist fast immer kohlenstoffhaltig, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man 100 *ccm* des Wassers mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und tropfenweise $\frac{1}{10}$ n. Baryumhydroxydlösung zuzießen läßt. Es tritt an der Einfallsstelle eine Rötung auf, die aber beim Umrühren sofort verschwindet, und man wird so oft 0.5—1.8 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Barytlösung zuzügen können, bis eine bleibende Rötung auftritt. Durch das Verschwinden der roten Farbe ist die Anwesenheit von Säure (in diesem Falle Kohlensäure) nachgewiesen und ihre Menge läßt sich aus dem Verbrauch der Barytlösung berechnen.

Phosphorsäure. Versetzt man Phosphorsäure mit Phenolphthalein und titriert mit Normallauge, so tritt bleibende Rötung ein, wenn $\frac{2}{3}$ der Phosphorsäure neutralisiert sind:

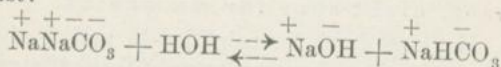


Danach wäre das Na_2HPO_4 gegenüber Phenolphthalein neutral. Dies ist aber nicht ganz richtig, denn eine reine Dinatriumphosphatlösung färbt Phenolphthalein ganz schwach rosa und beim Verdünnen der Lösung mit Wasser nimmt die Färbung infolge der fortschreitenden Hydrolyse zu:



Man beobachtet bei der Titrierung zunächst etwas zu früh eine ganz schwache Rosafarbe, welche allmählich bis zu einem gewissen Maximum an Intensität zunimmt. Dieses Maximum nimmt man als den Endpunkt an. Vielleicht ließe sich diese Hydrolyse durch Zusatz eines großen Überschusses an Chlornatrium und Abkühlung auf 0° vermeiden.

Kohlensäure. Versetzt man die Lösung eines neutralen Alkalikarbonats mit Phenolphthalein, so tritt Rotfärbung auf, was auf die Anwesenheit von Hydroxylionen, die durch Hydrolyse entstanden sind, hinweist:



Fügt man zu dieser Lösung Salzsäure, so tritt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt und auf 0° abgekühlt ist, Entfärbung ein, wenn die Hälfte der Soda neutralisiert ist. Bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man keine scharfe Entfärbung der Lösung, sondern nur ein allmähliches Ablassen derselben. Reinstes Natriumbikarbonat, in eiskaltem Wasser gelöst, färbt Phenolphthalein nicht; bringt man es auf Zimmertemperatur, so tritt Rotfärbung ein, die beim Abkühlen auf 0° wieder verschwindet (Küster).

Kieselsäure scheint ohne Einfluß auf Phenolphthalein zu sein, da Alkalisilicate (Wasserglas) sich mit Phenolphthalein glatt titrieren lassen.

Chromsäure und saure Chromate gehen durch Alkalien glatt über in neutrale Chromate, welche auf Phenolphthalein nicht einwirken.

Alkalialuminate lassen sich leicht und genau mit Phenolphthalein titrieren, da Aluminiumhydroxyd ohne Einwirkung auf Phenolphthalein ist.

Fast alle Aufgaben in der Alkalimetrie und Acidimetrie können mit zwei Indikatoren, nämlich Methylorange und Phenolphthalein, gelöst werden. Für Näheres über zahllose andere In-

dikatoren verweise ich auf Dr. Fr. Glasers „Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie“, Wiesbaden 1901.¹⁾

Die vorerwähnten Indikatoren lassen sich recht gut zur Titration von $\frac{1}{10}$ n., ja, mit einiger Vorsicht, auch von $\frac{1}{100}$ n., nicht aber von $\frac{1}{1000}$ n. Lösungen verwenden. Handelt es sich daher um die Titration von äußerst geringen Mengen Säuren oder Basen in starker Verdünnung, so verfährt man nach F. Mylius und F. Förster.²⁾ Man versetzt die zu titrierende Lösung mit ca. 10 ccm einer sehr verdünnten ätherischen Lösung von Jodeosin in einer Stöpselflasche und schüttelt. Bei Anwesenheit von Hydroxylionen, färbt sich die untere wässrige Lösung rot. Fügt man nun Säure zu der roten Lösung, so wird diese, sobald das Alkali neutralisiert ist, entfärbt. Für die Details der Ausführung verweise ich auf die oben genannte Originalarbeit.

Normallösungen.

Man hat viele Substanzen als Grundlage der Alkalimetrie und Acidimetrie vorgeschlagen, die alle mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen. Gay-Lussac war es, der zuerst empfahl, die Säuren auf chemisch reines calciniertes Natriumkarbonat zu stellen, und die Einfachheit und Genauigkeit dieser Methode wird von keiner anderen übertroffen;³⁾ ich will mich daher begnügen, nur diese hier zu schildern.

Das chemisch reine Natriumkarbonat muß sich klar in Wasser lösen und darf weder Schwefelsäure noch Chlorwasserstoffsäure enthalten. Manche Fabriken liefern ganz reine Soda, meistens aber wird man die Handelsware reinigen müssen. Zu diesem Zwecke löst man ca. 300 g kristallisierte Soda in 250 ccm Wasser von 25—30° C, filtriert rasch in einen ca. 2 l fassenden Erlenmeyerkolben von Jenenser Glas, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd⁴⁾ und verschließt hierauf mit einem einfach durchbohrten Gummipfropfen, durch welchen ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht und verbindet letzteres mittels eines langen Kautschukschlauches mit einem Kippschen Kohlendioxydapparat und schüttelt so lange kräftig, bis kein Kohlendioxyd mehr absorbiert wird, was ca. $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde in Anspruch nimmt. In dem Maße, wie das Kohlendioxyd aufgenommen wird, scheidet sich Natriumbikarbonat aus. Man kühlt nun die Lösung unter beständigem Einleiten von Kohlendioxyd auf 0° ab, bringt den dicken Kristallbrei auf eine mit einem Filter von gehärtetem

¹⁾ Vgl. auch J. Wagner, Zeitschr. für anorg. Ch. XXVII (1901), S. 138.

²⁾ B. B. 24 (1891), S. 1482.

³⁾ Ebenso genau lassen sich die Säuren mittels Natriumoxalat nach Sörensen einstellen. Vgl. Seite 497.

⁴⁾ Vor dem Eintreten in den Erlenmeyerkolben passiert das Kohlendioxyd eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickte Waschflasche.

Papier versehene Nutsche und saugt die Mutterlauge vollständig ab. Hierauf spült man das oft noch stark mit Chlor und Schwefelsäure verunreinigte Natriumbikarbonat mit 50 *ccm* auf 0° abgekühltem und mit Kohlendioxyd gesättigtem destillierten Wasser zurück in den Erlenmeyerkolben, schüttelt kräftig durch und nutschts wieder ab. Diese Operation wiederholt man so lange, bis 3 *g* des feuchten Salzes keine Reaktion auf Schwefelsäure und Chlor mehr geben.

Das erhaltene reine Salz wird zunächst im Wasserbade getrocknet und in einer wohlverschlossenen Flasche zu weiterem Gebrauche aufbewahrt.

Normalsalzsäure.

1000 *ccm* enthalten 1 HCl = 36·468 *g*.

Man verdünnt reine konzentrierte Salzsäure mit Wasser bis auf ca. 1·020 spezifisches Gewicht und erhält so eine etwas zu starke Lösung. Um dieselbe ganz genau einzustellen, titriert man damit eine abgewogene Menge der chemisch reinen Soda und berechnet dann, wieviel Wasser zugesetzt werden muß, um eine genaue Lösung zu erhalten. Man bringt ungefähr 8 *g* des gereinigten und getrockneten Natriumbikarbonats in einen geräumigen Platintiegel, stellt diesen in das Loch einer schräg gehaltenen Asbestscheibe (vgl. S. 296) und erhitzt unter häufigem Umrühren des Tiegelinhaltes mit einem kurzen dicken Platindraht, den man die ganze Zeit im Tiegel beläßt,¹⁾ ca. ½ Stunde über kleinem Flämmchen, so daß nur der Boden dunkelrotglühend wird. Ein Zusammensintern oder gar Schmelzen muß peinlich vermieden werden, weil die Soda beim beginnenden Schmelzen meßbare Mengen Kohlendioxyd verliert. Nach dem Erhitzen läßt man im Exsikkator erkalten und wägt, erhitzt wieder etc. und überzeugt sich durch eine zweite, eventuell dritte Wägung von der Gewichtskonstanz.²⁾

Nun wägt man in einem Wägegläschen mit eingeschliftenem Stöpsel eine Menge ab, die 35—40 *ccm* der Normalsalzsäure zur Neutralisation erfordert,³⁾ also ca. 2 *g*. Diese Sodamenge löst man

¹⁾ Wegen der Hitze kann man selbstverständlich den Platindraht nicht mit den Fingern anfassen; man halte ihn daher mit einer mit Platinspitzen versehenen Zange.

²⁾ Wenn man dennoch befürchtet, hiebei einen geringen Verlust an Kohlendioxyd zu erleiden, was aber kaum der Fall ist, so kann man nach Lunge-Böckmann, Chem. techn. Untersuchungsmeth. Bd. I., 5. Aufl. S. 99, das Natriumbikarbonat ½ Stunde lang auf 270—300° C erhitzen, was am einfachsten dadurch geschieht, daß man den mit dem Bikarbonat beschickten Platintiegel in Sand so einbettet, daß dieser außen so hoch reicht wie die Soda innen, und dann langsam auf 230° anwärmt. Von diesem Punkte an gerechnet, erhitzt man noch ½ Stunde, so daß ein im Sand neben dem Tiegel stehendes Thermometer nie über 300° steigt.

³⁾ Man wäge nie mehr Substanz ab, als einer vollen Bürette (50 *ccm*) Normallösung entspricht, aber auch nicht zu wenig, weil sonst die Fehler zu groß ausfallen.

in einem Becherglase in ca. 100 *ccm* destilliertem Wasser auf, fügt so viel Methylorangefärbung (5—6 Tropfen) hinzu, bis die Lösung ganz schwach gelb erscheint und läßt die Salzsäure, deren Temperatur man mißt, unter beständigem Umrühren aus der Bürette zu der Sodaauflösung fließen, bis der Umschlag von Gelb in Orange erfolgt, liest den Stand der Säure in der Bürette ab und überzeugt sich dann, ob ein weiterer Tropfen die reine braunrote Nuance hervorruft. Ist das nicht der Fall, so liest man wieder ab etc., bis dieser Punkt erreicht ist, und erfährt so die zur Neutralisation der abgewogenen Sodamenge nötige Anzahl Kubikzentimeter Säure. Angenommen, wir hätten zur Neutralisation von 2·1132 *g* Na_2CO_3 39·20 *ccm* Salzsäure von 19° C verbraucht; wie stark ist die Salzsäure?

Wäre die Säure exakt normal gewesen, so würden nach der Definition (S. 440)

1000 *ccm* davon $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{106\cdot00}{2} = 53\cdot00$ *g* Natriumkarbonat neu-

tralisieren und daher die abgewogenen 2·1132 *g* nach dem Ansatz:

$$53\cdot00 : 1000 = 2\cdot1132 : x$$

$$x = \frac{2113\cdot2}{53\cdot00} = 39\cdot87 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ Normalsäure}$$

von 15° C zur Neutralisation erfordern. Diese nehmen aber nach Seite 443 bei 19° C ein Volum von 39·90 *ccm*¹⁾ ein. Da wir aber nur 39·20 *ccm* dazu nötig hatten, so ist unsere Säure zu stark. Man müßte zu je 39·20 *ccm* derselben 39·90 — 39·20 = 0·70 *ccm* Wasser hinzufügen, um sie normal zu machen, und zu 1 l:

$$39\cdot2 : 0\cdot70 = 1000 : x$$

$$x = \frac{700}{39\cdot2} = 17\cdot86 \text{ ccm Wasser.}$$

Wir füllen daher einen völlig trockenen Literkolben genau bis zur Marke mit der zu starken Säure und lassen aus der Bürette oder aus einer Meßpipette 17·86 *ccm* Wasser zufließen, mischen gehörig durch und überzeugen uns von der Richtigkeit der Lösung durch Titrierung zweier weiterer abgewogener Proben der reinen Soda.

Angenommen, wir hätten für eine abgewogene Sodaprobe anstatt der berechneten 40·10 *ccm* 40·15 *ccm* der Säure verbraucht, so berechnen wir den Faktor, womit jedes *ccm* multipliziert werden muß, um diese exakt normal zu erhalten:

¹⁾ Nach der Tabelle, Seite 443, entsprechen 1000 *ccm* $\frac{1}{1}$ n. HCl von 19° = 1000 — 0·76 *ccm* von 15°; daher ist: (1000 — 0·76) : 1000 = 39·83 : x, x = 39·90 *ccm*.

$$40 \cdot 15 : 40 \cdot 10 \frac{1}{1} \text{ n.} = 1 : x$$

$$x = \frac{40 \cdot 10}{40 \cdot 15} = 0 \cdot 9988.$$

Diese Zahl schreibt man auf die Etikette der Flasche, multipliziert jedesmal die verbrauchten Kubikzentimeter der Säure damit und erhält so die richtige Anzahl *ccm* $\frac{1}{1}$ Normallösung.

Wie schon erwähnt, ist eine Normallösung für die meisten analytischen Arbeiten zu stark. Man bereitet sich daraus durch passende Verdünnung $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$ Normallösungen.

Die $\frac{1}{10}$ Normallösung erhält man, indem man 100 *ccm* der Normallösung in einen Literkolben bringt und bis zur Marke mit Wasser auffüllt; die $\frac{1}{5}$ Normallösung erhalten wir durch Verdünnen von 200 *ccm* auf 1000 *ccm* und die halbnormale Lösung durch Verdünnen eines Volums der Normallösung auf genau das doppelte Volum.

Auch die verdünnten Lösungen sollten vor dem Gebrauche mit abgewogener reiner Soda kontrolliert werden. Man verwendet für die $\frac{1}{10}$ n. Lösung ca. 0·2 g, für die $\frac{1}{5}$ n. Lösung 0·4 g und für die $\frac{1}{2}$ n. Lösung 1 g Soda.

Bei der Titration der Soda mit der $\frac{1}{10}$ n. Säure löst man das Salz in ca. 50 *ccm* Wasser in einer rein weißen Schale von Berliner Porzellan, fügt Methylorange bis zur ganz schwachen Gelbfärbung hinzu und titriert bis auf Braunrot. Nun erhitzt man zum Sieden, um die Kohlensäure zu vertreiben, kühlt durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser ab und titriert die nun gelb gewordene Lösung wieder auf Braunrot, wozu höchstens 0·1—0·2 *ccm* erforderlich sind. Dies ist der richtige Endpunkt. Bei so verdünnten Lösungen ist die Wirkung von viel Kohlensäure auf das Methylorange meßbar, weshalb es nötig ist, sie zu entfernen.¹⁾

Normalsalpetersäure und Schwefelsäure

werden in ähnlicher Weise wie die Normalzäure bereitet. Man prüft sie auf Richtigkeit durch Titrierung von abgewogener reiner Soda.

$\frac{1}{10}$ n. Normaloxalsäure.

$$1000 \text{ ccm enthalten: } \frac{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}}{20} = \frac{126 \cdot 048}{20} = 6 \cdot 3024 \text{ g.}$$

Die $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure bereitet man, indem man 6·3024 g kristallisierte reine Oxalsäure in Wasser von 15° C zum Liter löst.

Die im Handel vorkommende Oxalsäure muß aber stets zuvor gereinigt werden.

¹⁾ Bei gewöhnlichen Analysen ist das Erhitzen der Lösung nicht nötig, dagegen halte ich es bei der Titerstellung besonders für Anfänger empfehlenswert, weil der richtige Endpunkt so sicherer gefunden wird.

Die Hauptverunreinigungen der käuflichen Oxalsäure sind Calcium- und Kaliumoxalat. Um diese zu entfernen, löst man nach Cl. Winkler¹⁾ 500 g der reinsten käuflichen Säure in 500 g siedender reiner Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.075 in einer Porzellanschale. Sollte hierbei ein unlöslicher Rückstand bleiben, so filtriert man die Lösung durch einen Heißwassertrichter und fängt das Filtrat in einer Porzellanschale auf, stellt diese auf Eis und kühlt so rasch als möglich unter beständigem Umrühren ab. Das so erhaltene feine Kristallmehl bringt man auf einen mit Platinkonus versehenen Trichter und saugt die Mutterlauge vollständig ab. Das Kristallmehl wird hierauf nochmals in möglichst wenig siedender reiner Salzsäure gelöst, durch gestörte Kristallisation abgeschieden und im Trichter mit Platinkonus möglichst trocken gesaugt. Man wäscht nun zweimal durch Aufgießen von wenig eiskaltem Wasser, kristallisiert dreimal aus heißem Wasser um und prüft alsdann die so gereinigte Oxalsäure auf Reinheit. 2 g derselben, in verdünnter Salpetersäure gelöst, dürfen mit Silbernitrat keine Spur von Chlorreaktion geben und eine weitere Probe von ca. 5 g darf beim Verflüchtigen in einer tarierten Platinschale keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Die möglichst trockene Oxalsäure wird nun auf eine mehrfache Lage von Fließpapier ausgebreitet und mehrere Tage an der Luft stehen gelassen; sie hat nahezu die Formel: $C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Man wägt davon 6.3024 g ab und löst in Wasser bestimmt die Temperatur der Lösung, spült das Thermometer mit destilliertem Wasser ab, füllt bis zur Marke auf und fügt unter Benützung der auf S. 443 angegebenen Tabelle die noch nötige Wassermenge hinzu. Die Prüfung dieser Lösung geschieht durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge²⁾ (vgl. S. 462) und mit $\frac{1}{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung (vgl. S. 498).

Normalnatronlauge

1000 ccm enthalten: 1 NaOH = 40.008 g.

Man wägt ca. 46 g des reinsten käuflichen Ätznatrons auf einer gewöhnlichen Handwaage ab, spült mit destilliertem Wasser ab, um die Oberfläche, welche meistens viel Karbonat enthält, möglichst davon zu befreien und löst zu etwas mehr als 1 l auf, läßt die Lösung ca. 1 Stunde neben der Salzsäure, mit der sie später titriert werden soll, stehen, damit sie dieselbe Temperatur wie diese annimmt. Nun mißt man 40 ccm der Lauge ab, versetzt die Lösung mit drei Tropfen Methylorange und titriert mit der Normalsalzsäure. Man führt stets mehrere Titrations aus und berechnet aus dem Mittel, wieviel Wasser noch zuzusetzen ist. Hat man z. B.

40 ccm Natronlauge = 41.23 ccm $\frac{1}{1}$ n. HCl

¹⁾ Praktische Übungen in der Maßanalyse, 3. Aufl., S. 69.

²⁾ Als Indikator verwendet man Phenolphthalein.

gefunden, so ist ersichtlich, daß zu je 40 *ccm* der Lauge 1·23 *ccm* Wasser hinzugefügt werden müssen, damit die Lauge normal wird und es verhält sich:

$$40 : 1·23 = 1000 : x$$
$$x = \frac{1230}{40} = 30·75 \text{ ccm Wasser.}$$

Wir müssen jedes Liter unserer Natronlauge mit 30·75 *ccm* Wasser versetzen, damit sie normal wird. Nach der Verdünnung der Lauge kontrolliert man sie abermals mit der Salzsäure in gleicher Weise und stellt nun aus dieser Normallauge in ähnlicher Weise, wie bei der Salzsäure angegeben, eine $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{5}$ normale Lösung dar. Die Normallösung dient nur als Reserve zur Herstellung der verdünnten Lösungen.

Die so bereiteten Normallaugen sind stets kohlenstoffhaltig und eignen sich nicht zur Titration mit Phenolphthalein, wohl aber mit Methylorange. Erfordert eine Methode die Titration mit Phenolphthalein, so muß entweder die Titrierung in der Hitze ausgeführt oder eine kohlenstofffreie Lauge hergestellt werden.

Titrierung der kohlenstoffhaltigen Lauge in der Hitze mit Phenolphthalein.

Man mißt die Lauge in einer Berliner Porzellanschale ab, fügt einen Tropfen Phenolphthalein hinzu und läßt Salzsäure von ungefähr derselben Stärke, bis eben zur Entfärbung der roten Lösung zufließen.

Dann erhitzt man die Lösung zum Sieden, wobei die rote Farbe bald zurückkehrt, kühlt durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser ab,¹⁾ fügt tropfenweise Salzsäure hinzu, bis die rote Farbe wieder verschwindet, wiederholt das Kochen, Abkühlen und Zusetzen der Salzsäure, bis auf erneutes Kochen die rote Farbe nicht wiederkehrt. Diese Art des Titrierens ist freilich umständlich und zeitraubend, aber außerordentlich genau und jedem Anfänger sehr zu empfehlen.

Beim Titrieren von Laugen mit $\frac{1}{10}$ n. Säuren, unter Anwendung von Methylorange, beobachtet man keinen scharfen Umschlag von Gelb in Braunrot, wie dies bei $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{1}$ Normallösungen der Fall ist, sondern es tritt zuerst eine braunorange Übergangsfarbe und dann, auf Zusatz von 1—2 weiteren Tropfen der Säure, die reine Rosafarbe auf. Der richtige Endpunkt ist der Umschlag von Gelb in Braunrot. Nur bei Gegenwart von viel Karbonat tritt dieser Umschlag etwas zu früh auf, weil die freigesetzte Kohlen-

¹⁾ Man kann auch in der Hitze weiter titrieren, allein der Umschlag ist in kalter Lösung viel schärfer.

säure, entgegen den früheren Ansichten ebenfalls färbend auf das Methylorange wirkt.¹⁾

Von der störenden Wirkung der Kohlensäure macht man sich am sichersten unabhängig, indem man in der Kälte auf den ersten Farbumschlag titriert, dann die Kohlensäure durch Kochen vertreibt und die nun gelb gewordene Lösung nach dem Abkühlen auf dieselbe braune Nuance weiter titriert.

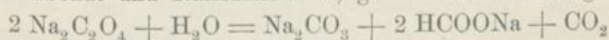
Bei Gegenwart von wenig Karbonat ist die durch Kohlensäure verursachte Störung so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.

Die Titerstellung der Oxalsäure mit kohlenensäurehaltiger Lauge wird ebenfalls am besten mit Phenolphthalein in der Hitze ausgeführt. Dabei verfährt man wie folgt: Man mißt 40 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge in eine Porzellanschale ab, fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und läßt die zu prüfende Oxalsäurelösung aus einer Bürette bis zur Entfärbung der Lösung zufließen.

Hierauf erhitzt man die Probe im Wasserbade, bis die rote Farbe wiederkehrt, entfärbt durch Oxalsäure und erhitzt wieder etc., bis durch erneutes Erhitzen die rote Farbe nicht wieder zum Vorschein kommt. Diesen Punkt erreicht man erst nach dem Eindampfen zur Trockene und Wiederaufnehmen des trockenen Rückstands mit 3—4 *ccm* destillierten Wassers, wobei immer eine schwache Rotfärbung zu konstatieren ist. Setzt man nun noch einen Bruchteil eines Tropfens Oxalsäure hinzu, so verschwindet die rote Farbe und kehrt nach dem Eindampfen zur Trockene und Wiederaufnehmen mit Wasser nicht wieder.

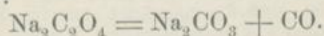
Bemerkung. Früher pflegte ich das Kochen der Lösung über freier Flamme vorzunehmen. Ich habe das aber ganz aufgegeben, seit Herr Christie in diesem Laboratorium die Beobachtung machte, daß es so fast unmöglich ist, den Endpunkt zu erreichen. Immer kehrt beim weiteren Erhitzen der rote Farbton wieder.

Ganz dasselbe beobachtete Sørensen,²⁾ der das Nachröten der Lösung durch einen geringen Zerfall des Natriumoxalats in Natriumkarbonat und Natriumformiat, gemäß der Gleichung:



erklären zu können glaubte.

Meiner Ansicht nach wird das Nachröten nicht durch eine Zersetzung des Natriumoxalats in der Lösung, sondern durch Überhitzung des an der Wandung der Schale haftenden festen Salzes bedingt, wobei das Natriumoxalat glatt in Natriumkarbonat und Kohlenoxyd zerfällt:



Bei Wasserbadtemperatur konnte ich niemals ein Nachröten der Lösung konstatieren.

¹⁾ Küster, Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII (1897, S. 134).

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 1903, S. 352.

Darstellung von kohlensäurefreier Natronlauge.

Dies geschieht am besten nach Küster.¹⁾ Man bringt in einen kleinen Rundkolben ca. 40 *ccm* reinen Alkohol, erhitzt im Wasserbade zum Sieden und trägt nach und nach 2·5 *g* blankes, zwischen Fließpapier von Steinöl befreites Natrium in den siedenden Alkohol ein. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig, indem Wasserstoff und Alkoholdampf in Strömen entweichen. Den Kolben hält man mit einem Uhrglase bedeckt. Nach und nach läßt die Reaktion nach und es scheidet sich viel weißes Natriumalkoholat aus; etwas Natrium bleibt ungelöst, weil die Alkoholmenge nicht ausreichend ist, um alles Natrium zu lösen. Jetzt fügt man im kohlensäurefreien Luftstrome ausgekochtes, also vollkommen kohlensäurefreies Wasser, reagenzglasweise hinzu. Der Alkohol kocht beinahe ganz fort, und um ihn vollends zu vertreiben, setzt man, indem man gleichzeitig einen kohlensäurefreien Luftstrom durchleitet, das Kochen so lange fort, bis der Geruch des Alkohols vollständig verschwunden ist. Nun verdünnt man rasch durch Zusatz von kohlensäurefreiem Wasser, gießt unverzüglich in einen Literkolben und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Diese Lösung gibt beim Titrieren mit Phenolphthalein in der Kälte²⁾ und in der Wärme genau dieselben Resultate. Auch durch Titrieren mit Methylorange erhält man, wenn die orange Nuance als Endpunkt gewählt wird, dasselbe Resultat.

Eine solche kohlensäurefreie Natronlauge zieht rasch Kohlensäure an. Um dies zu verhindern, verbindet man die Vorratsflasche, wie aus Fig. 87 ersichtlich, einerseits mit einem Natronkalkrohr *N*, anderseits mittels der Röhren *p* und *r* mit der Bürette. Die Füllung der Bürette geschieht durch Öffnen des Glasstabhahnes *a*. In dieser Weise läßt sich die Lauge längere Zeit kohlensäurefrei aufbewahren.³⁾ Um zu erkennen, ob die Lösung nach längerer Zeit Kohlensäure angezogen hat, führt man zwei parallele Titrations, die eine in der Kälte, die andere in der Wärme aus, unter Anwendung von Phenolphthalein. Stimmen die Resultate überein, so ist die Lösung kohlensäurefrei. Im entgegengesetzten Falle bereitet man eine frische Lösung oder bestimmt nach Seite 471 den Kohlensäuregehalt derselben und bringt bei der Analyse eine entsprechende Korrektion an.

In vielen Fällen ist es vorteilhafter, sich einer $\frac{1}{10}$ normalen Baryumhydroxydlösung zu bedienen, die, solange sie klar bleibt, kohlensäurefrei ist.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII (1897), S. 134.

²⁾ Vorausgesetzt ist, daß die Salzsäure mit im kohlensäurefreien Luftstrom ausgekocht (also kohlensäurefreiem) Wasser bereitet wurde, sonst verbraucht man etwas zu wenig Salzsäure, wenn man auf Entfärbung der mit Phenolphthalein versetzten Lösung in der Kälte titriert.

³⁾ Da nach einigem Stehen Wasser verdunstet und sich in Tropfen oberhalb der Lösung am Glase kondensiert, so versäume man nicht, jeden Tag vor dem Gebrauch die Lösung umzuschütteln.

Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normalbarytlösung.

$$1000 \text{ ccm enthalten } \frac{\text{Ba(OH)}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}}{20} = \frac{315.514}{20} = 15.7757 \text{ g.}$$

Das im Handel vorkommende kristallisierte Baryumhydroxyd enthält immer Baryumkarbonat. Man kann daher die Lösung nicht durch Abwägen der richtigen Menge des Handelsprodukts darstellen, sondern man wägt ganz roh auf der Handwage ca. 20 g¹⁾ käuflichen kristallisierten Baryumhydrats ab, bringt dieses mit der nötigen Menge destillierten Wassers in eine große Flasche, verschließt und schüttelt, bis die Kristalle vollständig verschwunden sind und nur leichtes Baryumkarbonatpulver ungelöst zurückbleibt. Nun läßt man die Flasche 2 Tage lang stehen, damit sich der Niederschlag von Baryumkarbonat vollständig absetzt, hebert die klare überstehende Lösung in die Vorratsflasche, durch welche man zuvor 2 Stunden lang einen kohlenstofffreien²⁾ Luftstrom geleitet hat und verbindet die Flasche, wie in Fig. 87 ersichtlich, sofort mit einem Natronkalkrohr und mit der Bürette. Zur Titerstellung mißt man 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure in einen Erlenmeyerkolben ab, titriert unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit dem Barytwasser und berechnet aus dem Resultat den Faktor der Lösung, den man auf die Etikette schreibt. Die Barytlösung mit Wasser zu verdünnen ist nicht zu empfehlen, weil dadurch leicht Kohlensäure zugeführt werden kann, wobei die Lösung trüb wird.

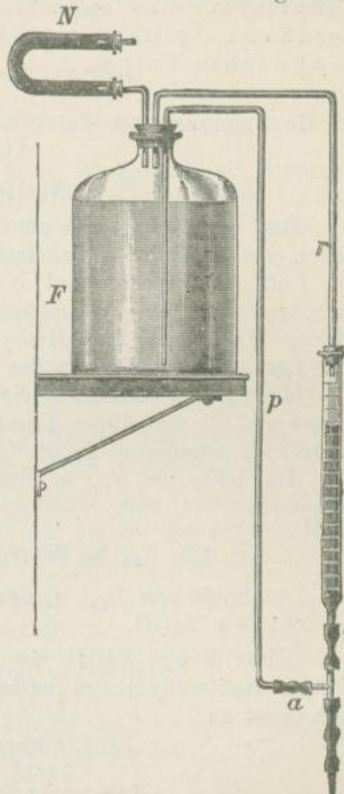


Fig. 87.

Alkalimetrie.

1. Bestimmung von Alkalihydroxyden.

Regel: Ist die zu untersuchende Substanz fest, so löst man eine genau abgewogene Menge derselben in

¹⁾ Es ist vorteilhaft, gleich mehrere Liter Barytlösung zu bereiten; man wäge daher für jedes zu bereite Liter 20 g Baryumhydroxyd ab.

²⁾ Dies ist notwendig, sonst trübt sich das klare Barytwasser sofort beim Einfießen in die Flasche.

so viel Wasser auf, daß eine Lösung von ungefähr derselben Stärke resultiert, wie die zur Verfügung stehende Normalsäure. Liegt aber eine Lösung des Alkalihydroxyds zur Analyse vor, so ermittelt man durch Abwägen im Pyknometer oder mittels eines Aräometers das spezifische Gewicht der Lösung und verdünnt sie dann mit destilliertem Wasser auf das gewünschte Volum.

a) Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes von käuflichem Ätznatron.

$$\text{NaOH} = 40.008.$$

Zur Verfügung stehe eine $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure. Man bereitet sich daher eine ungefähr $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge. Da das Natriumhydroxyd an der Luft rasch Wasser und Kohlendioxyd anzieht, so wägt man es in einem tarierten Wägegläschen ab, löst hierauf in der nötigen Menge Wasser auf, fügt Methylorange zu einer abpipettierten Probe der Lösung und titriert in der Kälte mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure.

Beispiel: 4.6623 g Natriumhydroxyd wurden zu 1000 ccm gelöst und 25 ccm dieser Lösung, entsprechend 0.11656 g Natriumhydroxyd, erforderten 28.66 $\frac{1}{10}$ n. Säure zur Neutralisation.

Da 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure 4.0008 g NaOH entsprechen, so entspricht

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Säure } \frac{4.0008}{1000} = 0.0040008 \text{ g NaOH und}$$

$$28.66 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Säure entsprechen } 0.0040008 \cdot 28.66 =$$

$$= 0.1147 \text{ g NaOH.}$$

Diese Menge NaOH war aber in 25 ccm, resp. in 0.11656 g festem Natriumhydroxyd enthalten, woraus sich der Prozentgehalt berechnet zu:

$$0.11656 : 0.1147 = 100 : x$$

$$x = \frac{11.47}{0.11656} = 98.40\% \text{ NaOH.}$$

b) Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes einer Natronlauge.

Zur Verfügung stehe eine $\frac{1}{2}$ n. Salzsäure, wovon

$$1000 \text{ ccm} = \frac{\text{NaOH}}{2} = 20.004 \text{ g NaOH.}$$

Die zu untersuchende Lauge habe bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1.285 und somit nach der Tabelle (s. Anhang) einen Prozentgehalt von 25.80% NaOH, d. h. 100 g der Lauge enthalten 25.80 g NaOH. Man wägt die Lösungen meistens nicht, sondern mißt sie ab und berechnet die Volumprocente:

Da 128.5 g der Lauge 100 ccm einnehmen, so haben wir:

$$100 \text{ g} : 25.8 = 128.5 : x$$

$$x = 33.153 \text{ g NaOH (in 100 ccm Lauge).}$$

Da nun in 1 l $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge 20.004 g NaOH enthalten sind, so berechnen wir, wieviel von unserer Lauge wir auf 1000 ccm verdünnen müssen, um eine $\frac{1}{2}$ n. Lauge zu erhalten:

$$100 : 33.153 = x : 20.004$$

$$x = \frac{20004}{33.153} = 60.34 \text{ ccm.}$$

Wir messen daher 60 ccm in einen Literkolben ab, verdünnen mit Wasser genau bis zur Marke, schütteln gehörig durch, bis keine Schlieren mehr zu erkennen sind, und titrieren 25 ccm der verdünnten Lösung mit der halbnormalen Säure, unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

25 ccm einer so bereiteten Lösung erforderten 24.3 ccm $\frac{1}{2}$ n. Säure zur Neutralisation:

Da 1000 ccm $\frac{1}{2}$ n. Säure = $\frac{\text{NaOH}}{2} = 20.004 \text{ g NaOH}$ entsprechen, so entspricht 1 ccm Säure 0.020004 g NaOH, und 24.3 ccm $\frac{1}{2}$ n. Säure entsprechen $0.020004 \cdot 24.3 = 0.4861 \text{ g NaOH}$.

25 ccm der verdünnten Lauge enthalten also 0.4861 g NaOH, und 1000 ccm der verdünnten Lauge (= 60 ccm der ursprünglichen Lauge), enthalten $0.4861 \cdot 40 = 19.44 \text{ g NaOH}$, und 100 ccm der ursprünglichen Lauge enthalten:

$$60 : 19.44 = 100 : x$$

$$x = \frac{1944}{60} = 32.40 \text{ g NaOH.}$$

Um aber die Gewichtsprocente zu erhalten, muß diese Zahl durch das spezifische Gewicht dividiert werden.

In unserem Falle erhalten wir:

$$\frac{32.40}{1.285} = 25.21\% \text{ NaOH.}$$

Bemerkung: Die Titration der Alkalihydroxyde, unter Anwendung von Methylorange, gibt nur dann richtige Zahlen, wenn die Alkalihydroxyde ganz frei von Kohlensäure sind, was bei käuflichen Materialien niemals der Fall ist. Die oben erhaltenen Resultate sind also stets zu hoch; sie drücken die Gesamtalkalinität, d. h. die Menge $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, letzteres in NaOH ausgedrückt, aus. Zur genaueren Bestimmung des Alkalihydroxyds neben Alkalikarbonat vgl. Seite 470.

c) Bestimmung des Ammoniakgehaltes von wässrigen Ammoniaklösungen.

Man verfährt ganz ähnlich wie bei b).

d) Bestimmung des Ammoniumgehaltes von Ammonsalzen.

Das abgewogene Ammonsalz bringt man in den Kolben *K*, Fig. 24, Seite 52,¹⁾ löst die Substanz in ca. 200 *ccm* Wasser, fügt 10 *ccm* einer ausgekochten 10%igen Natronlauge hinzu, destilliert und fängt das Destillat in der mit einer gemessenen Menge Normal-säure beschickten Vorlage *V* auf, wie auf Seite 52 beschrieben. Man titriert die überschüssige Säure unter Anwendung von Methylrot mit Normalalkali zurück und berechnet das Ammoniak aus dem Rest der Säure.

Beispiel: Es soll der Ammoniakgehalt eines technischen Ammonsulfats bestimmt werden. Da das technische Produkt nie ganz rein ist, so wägt man eine größere Probe der Substanz ab, und zwar der Bequemlichkeit halber so viel, wie das Grammäquivalent des NH_3 beträgt, also 17.034 *g*. Dieses Quantum löst man in destilliertem Wasser zu 500 *ccm* und verwendet zur Analyse 50 *ccm* (= 1.7034 *g*), welche man in den Zersetzungskolben *K* bringt (Fig. 24, S. 52), mit 150 *ccm* Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 *ccm* 10%iger Natronlauge destilliert. Man fängt das Destillat in 60 *ccm* $\frac{1}{2}$ n. Schwefelsäure auf, titriert den Überschuß der Säure mit $\frac{1}{2}$ n. Lauge zurück²⁾ und berechnet aus der Differenz das Ammoniak. Zum Zurücktitrieren der Säure seien *t ccm* $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge verbraucht worden; folglich wurden durch das in 1.7034 *g* Substanz enthaltene Ammoniak $60 - t$ *ccm* $\frac{1}{2}$ n. Säure neutralisiert. Diese entsprechen $(60 - t) \cdot 0.008517$ *g* NH_3 und in Prozenten:

$$1.7034 : (60 - t) \cdot 0.008517 = 100 : x$$

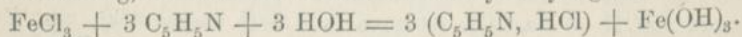
$$x = \frac{(60 - t) \cdot 0.8517}{1.7034} = \frac{60 - t}{2} = \% \text{ NH}_3$$

e) Titrierung der Pyridinbasen

(nach K. E. Schulze, B. B. 20 [1887], S. 3391).

$$1000 \text{ ccm n. Säure} = \frac{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}{1} = 79.05 \text{ g Pyridin.}$$

Die Pyridinbasen sind so schwach, daß sie sich nicht unter Anwendung der gewöhnlichen Indikatoren titrieren lassen. Versetzt man aber eine wässrige Pyridinlösung mit einer wässrigen Ferrichloridlösung, so wird das Eisen als Ferrihydroxyd gefällt:



¹⁾ Noch besser verwendet man den in Fig. 78, S. 374 abgebildeten Apparat.

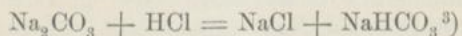
²⁾ Vgl. Seite 56, Fußnote.

Fügt man nun vorsichtig, unter beständigem Umrühren, Normalschwefelsäure bis zum Wiederauflösen des Ferrihydroxyds hinzu, so entspricht je 1 *ccm* der Normalsäure $\frac{C_5H_5N}{1000} = 0.07905$ g Pyridin.

Ausführung: 5 *ccm* Pyridin werden in 100 *ccm* Wasser gelöst und 25 *ccm* dieser Lösung versetzt man mit 1 *ccm* einer 5%igen wässrigen Ferrichloridlösung, wobei sich sofort rotbraunes Ferrihydroxyd abscheidet, das, wie oben angegeben, mit Normalschwefelsäure titriert wird.

2. Bestimmung von Alkalikarbonaten.

Alkalikarbonate werden in der Kälte unter Anwendung von Methylorange titriert, bis der Umschlag von Gelb in Braunrot eintritt. Bei Anwendung von $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{1}$ n. Säuren ist dies der richtige Endpunkt, bei $\frac{1}{10}$ n. Säuren tritt, wenn viel Karbonat in der Lösung vorhanden ist, dieser Punkt etwas zu früh ein, weil die frei werdende Kohlensäure nicht ganz ohne Wirkung auf den Indikator ist. In diesem Falle hilft man sich am besten, indem man die Lösung, nachdem die braunrote Nuance eingetreten ist, zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit abkühlt und dann die gelb-gewordene Lösung auf Braunrot weiter titriert.¹⁾ Unter Anwendung von Phenolphthalein lassen sich die Carbonate der Alkalien sehr genau in der Hitze titrieren. (Vgl. S. 462.) Nach Warder²⁾ verhält sich Natriumbikarbonat ($NaHCO_3$) gegen Phenolphthalein neutral, so daß beim Titrieren einer neutralen Sodalösung mit Säure in der Kälte, unter Anwendung von Phenolphthalein, Entfärbung eintritt, wenn die Soda in Natriumbikarbonat verwandelt ist:



Läßt man die Säure zu der Karbonatlösung fließen, so entweicht stets ein Teil der Bikarbonatkohlensäure, so daß man bis zur Entfärbung zu viel Säure zusetzen muß. Hingegen erhält man richtige Resultate, wenn man die Titration bei 0° C bei Gegenwart von NaCl ausführt. (Vgl. S. 456.) Dieser Umstand ist wichtig, weil wir dadurch eine bequeme Methode erhalten, um Alkalikarbonate neben Hydroxyden und Bikarbonaten zu bestimmen.

¹⁾ Küster empfiehlt bei der Titration von Carbonaten mit Methylorange sich einer Vergleichslösung zu bedienen, die hergestellt wird durch Sättigen eines gleichen Volums destillierten Wassers mit reinem Kohlendioxyd und Versetzen dieser Lösung mit ebensoviel von dem Indikator, als bei der eigentlichen Analyse verwendet wird. Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII, S. 140.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 21, S. 102.

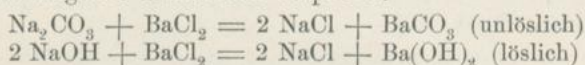
³⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII, S. 140 ff.

3. Bestimmung von Alkalikarbonat neben Alkalihydroxyd.

a) Nach Cl. Winkler.

Von den vielen hiezu vorgeschlagenen Methoden eignet sich die von Cl. Winkler am besten.

Man bestimmt in einer Probe die Summe des Alkalis durch Titration mit Normalsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indikator, und das Hydroxyd in einer zweiten Probe wie folgt: Die Lösung wird mit einem Überschusse an Baryumchloridlösung versetzt, wobei sich folgende Reaktionen abspielen:



Es wird also das Natrium des Karbonats in neutrales Natriumchlorid verwandelt und unlösliches Baryumkarbonat scheidet sich aus; das Natriumhydroxyd aber liefert eine äquivalente Menge Bariumhydroxyd. Versetzt man nun die Lösung mit Phenolphthalein und läßt die titrierte Salzsäure sehr langsam unter beständigem Umrühren einfließen, so tritt Entfärbung ein, sobald das Ba(OH)_2 in BaCl_2 verwandelt ist. Die hiezu verwendete Säure entspricht also dem ursprünglich vorhandenen Alkalihydroxyd.

Beispiel:

20 ccm ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) erfordern T ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure für $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$.

20 ccm ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) erfordern t ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure für NaOH

und 20 ccm ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) erfordern $T-t$ ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure für Na_2CO_3 .

20 ccm der Lösung enthalten demnach:

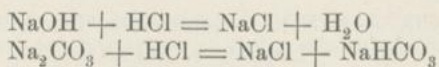
t . 0.0040008 g NaOH und

(T-t) . 0.0053 g Na_2CO_3 .

Bemerkung: Man hat vorgeschlagen, die Lösung des Alkalikarbonats und Alkalihydroxyds in einem Meßkolben mit überschüssiger Baryumchloridlösung zu versetzen, hierauf bis zur Marke zu verdünnen, nach dem Mischen durch ein trockenes Filter zu filtrieren und von dem Filtrat einen beliebigen Teil zu titrieren. Diese Methode liefert nur dann brauchbare Resultate, wenn das Verdünnungswasser vollständig kohlenstofffrei ist, was aber nur durch Auskochen im kohlenstofffreien Luftstrom erreicht wird. Dabei berücksichtigt man aber das Volum des festen Baryumkarbonats nicht, was bei Anwesenheit von größeren Mengen desselben meßbare Fehler verursacht. Nach der Methode von Cl. Winkler fallen alle diese Fehler weg. Man muß nur dafür Sorge tragen, daß die Salzsäure sehr langsam zu der mit BaCl_2 versetzten Lösung fließt, da sonst die Resultate falsch ausfallen, indem etwas Säure von dem Baryumkarbonat verbraucht wird.

b) Nach R. B. Warder.¹⁾

Man versetzt die kalte Lösung mit Phenolphthalein und läßt die Säure zufließen, indem man dabei leise mit einem Glasstabe umrührt. Entfärbung tritt ein, wenn die Gesamtmenge des Hydroxyds und die Hälfte des Karbonats neutralisiert sind:



Zu der nun farblos gewordenen Lösung fügt man Methylorange und titriert auf Braunrot, wodurch man die zur Neutralisation der letzten Hälfte des Karbonats erforderliche Säure erhält.

Bezeichnet man die zur Titration einer mit Phenolphthalein versetzten Lösung von Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd bis zur Entfärbung verwendete Säuremenge mit T und die zur Erlangung der braunroten Farbe nach Zusatz von Methylorange verbrauchte Säuremenge mit t, so entsprechen:

2 t *ccm* der Säure dem vorhandenen Karbonat und T—t dem Hydroxyd.²⁾

4. Bestimmung von Alkalibikarbonaten.

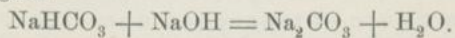
Man titriert unter Anwendung von Methylorange in der Kälte mit Säure auf Braunrot oder mit Phenolphthalein in der Hitze, bis die durch Säure entfärbte Lösung durch Kochen nicht mehr gerötet wird (vgl. S. 462).

5. Bestimmung von Alkalikarbonat neben Alkalibikarbonat.

a) nach Cl. Winkler.

Man bestimmt in einer Probe durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange das Gesamtalkali und in einer zweiten Probe das Bikarbonat in folgender Weise:

Die abgemessene Lösung wird mit einem Überschusse von Natriumhydroxydlösung versetzt, wobei das Bikarbonat in neutrales Karbonat übergeht.



Die Lösung enthält nun Natriumkarbonat und den Überschuß an Natriumhydroxyd, der nach 3 bestimmt wird. Wir setzen also

¹⁾ Amer. Ch. Journ. 3, Nr. 1 und Ch. News 43, S. 228.

²⁾ Ganz exakt ist diese Methode nicht, weil auch das NaHCO₃ in geringem Grade hydrolysiert wird, weshalb man stets etwas zu viel Säure verbraucht, wodurch das NaOH zu hoch, das Na₂CO₃ zu niedrig ausfällt.

Führt man aber die Titration bei 0° C und bei Gegenwart von NaCl aus, so erhält man ganz richtige Werte. Vgl. Küster, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1897, S. 134.

BaCl₂ hinzu, hierauf Phenolphthalein, und titrieren mit Säure auf farblos. Der Verbrauch an Säure entspricht dem Überschusse an Natriumhydroxyd, welcher von der ursprünglich zugesetzten Menge Natriumhydroxyd abgezogen die entsprechende Menge Bikarbonat angibt.

Beispiel:

25 *ccm* Na₂CO₃ + NaHCO₃ verbrauchen T *ccm* 1/10 n. Säure für

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$$

25 *ccm* Na₂CO₃ + NaHCO₃ + T₁ *ccm* 1/10 n. NaOH + BaCl₂ verbrauchen t *ccm* 1/10 n. Säure für NaOH Überschuß.

25 *ccm* Na₂CO₃ + NaHCO₃ verbrauchen daher (T₁ - t) 1/10 n. Säure für NaHCO₃ und T - (T₁ - t) 1/10 n. Säure für Na₂CO₃.

25 *ccm* der Lösung (Na₂CO₃ + NaHCO₃) enthalten demnach:

(T₁ - t).0.0084008 g NaHCO₃

(T - T₁ + t).0.005300 g Na₂CO₃.

Bemerkung: Um sicher zu sein, daß genügend Natriumhydroxydlösung vorhanden ist, verwendet man ebensoviel *ccm* 1/10 n. Lauge, als *ccm* 1/10 n. Säure zur Bestimmung der Gesamtalkalinität verbraucht wurden; es ist daher T = T₁ und infolgedessen t gleich dem Überschusse an Lauge, welcher zugleich der vorhandenen Menge Na₂CO₃ entspricht. Die Normallaugen, auch wenn sie anfänglich kohlenstofffrei waren, ziehen mit der Zeit Kohlensäure an; man versäume daher nie, den Karbonatgehalt der Lauge in einem besonderen Versuche zu bestimmen und den gefundenen Wert bei obiger Ausrechnung zu berücksichtigen.

b) Nach R. B. Warder.¹⁾

Man versetzt die Lösung mit Phenolphthalein, titriert auf farblos (t) und erfährt so die Hälfte des Alkalikarbonats. Hierauf versetzt man die Lösung mit Methylorange, titriert weiter auf Braunrot (T) und erhält die Gesamtmenge des Bikarbonats und die Hälfte des Karbonats.

2 t *ccm* Säure entsprechen dem Karbonat und (T - 2 t) *ccm* Säure entsprechen dem Bikarbonat.

6. Bestimmung von Erdalkalihydroxyden.

Man versetzt die Lösung mit Phenolphthalein und titriert mit Salzsäure bis zum Verschwinden der roten Farbe.

7. Bestimmung von Erdalkalikarbonaten.

Man löst das Karbonat in einem Überschusse von titrierter Säure auf, kocht, um die Kohlensäure zu vertreiben, und titriert nach dem

¹⁾ Amer. Ch. Journ. 3, Nr. 1, und Chem. News. 43, S. 228.

Erkalten unter Anwendung von Methylorange als Indikator den Überschuß an Säure mit titrierter Lauge zurück.

8. Bestimmung von Erdalkalioxyd neben Erdalkalibikarbonat.

Es soll z. B. der Gehalt eines gebrannten Kalkes an Calciumoxyd und an Calciumcarbonat ermittelt werden. Man zerschlägt eine größere Menge des gebrannten Kalkes zu erbsengroßen Stücken und wägt hievon genau 14 g ab, löscht mit ausgekochtem Wasser, spült den Brei in einen 500 ccm-Kolben und füllt bis zur Marke mit kohlenstoffsaurem Wasser auf, mischt gehörig durch, bringt 50 ccm der trüben Flüssigkeit in einen zweiten 500 ccm-Kolben und füllt mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke auf.

Bestimmung des Gesamtcalciums: 50 ccm (= 0.14 Substanz) der frischgeschüttelten trüben Lösung versetzt man mit 60 ccm $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure und erhitzt, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr zu konstatieren ist, fügt einige Tropfen Methylorange zu der erkalteten Lösung und titriert den Überschuß der Säure mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge zurück. Man habe hiezu t ccm verbraucht; es sind alsdann $60 - t$ ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure verbraucht worden, um das Calciumoxyd und das Calciumcarbonat in 50 ccm der Lösung zu neutralisieren.

Bestimmung des Calciumoxyds: Eine zweite Probe der frischgeschüttelten trüben Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure, indem man diese tropfenweise unter beständigem Umrühren bis zur Entfärbung zufließen läßt. Es seien t_1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure verbraucht worden, um das Calciumoxyd zu neutralisieren.

Wir haben also zur Neutralisation des $\text{CaCO}_3 + \text{CaO} = 60 - t$ ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure und zur Neutralisation des $\text{CaO} = t_1$ ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure verwendet. Es bleiben daher zur Neutralisation des $\text{CaCO}_3 = 60 - (t + t_1)$ $\frac{1}{10}$ n. Säure übrig.

50 ccm (= 0.14 g Kalk) enthalten demnach:

$$\text{CaO} = t_1 \cdot 0.0028045 \text{ g}$$

$$\text{CaCO}_3 = [60 - (t + t_1)] \cdot 0.0050045 \text{ g}$$

und in Prozenten:

$$0.14 : t_1 \cdot 0.0028045 = 100 : x$$

$$x = \frac{t_1 \cdot 0.28045}{0.14} = \% \text{ CaO}$$

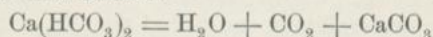
$$\text{und } 0.14 : [60 - (t + t_1)] \cdot 0.0050045 = 100 : x_1$$

$$x_1 = \frac{[60 - (t + t_1)] \cdot 0.50045}{0.14} = \% \text{ CaCO}_3.$$

9. Bestimmung von Erdalkalibikarbonaten.

Diese Bestimmung findet eine praktische Anwendung bei der Ermittlung der vorübergehenden Härte eines Wassers.

Die Härte eines Wassers ist durch die Anwesenheit von Erdalkalisalzen bedingt, entweder von solchen der starken Säuren (CaSO_4 , MgCl_2) oder von Bikarbonaten. Ein hartes Wasser erkennt man daran, daß es mit klarer Seifenlösung eine Trübung oder gar eine Fällung liefert und unverhältnismäßig viel Seife verbraucht wird, bis beim Schütteln ein bleibender Schaum entsteht. Da von den vorkommenden Erdalkalisalzen die des Calciums, und zwar das Calciumkarbonat, in der Mehrzahl der Fälle weitaus vorwiegen, so drückt man die Härte in Teilen Calciumkarbonat oder Calciumoxyd für 100.000 Teile Wasser aus. Enthält das Wasser in 100.000 Teilen 1 Teil Calciumkarbonat, so sagen wir, das Wasser habe 1 Grad französische Härte; enthält es auf dasselbe Quantum Wasser n Teile CaCO_3 , so hat es n französische Härtegrade.¹⁾ In Deutschland sind die deutschen Härtegrade üblich. Diese geben Teile CaO für 100.000 Teile Wasser an. Auch wenn Magnesiumsalze vorhanden sind, drückt man diese in äquivalenten Mengen CaCO_3 oder CaO aus. Der dadurch verursachte Fehler ist verschwindend klein, da die Magnesiumsalze gegenüber den Calciumsalzen nur in sehr kleiner Menge vorkommen. Erhitzt man ein Wasser, welches neben Calciumbikarbonat noch Calciumsulfat enthält, zum Sieden, so wird das erstere unter Abscheidung von Calciumkarbonat zersetzt:



während das Calciumsulfat in Lösung bleibt. Die durch die Anwesenheit von Erdalkalibikarbonaten verursachte Härte verschwindet beim Kochen. Man nennt diese Härte die vorübergehende, zum Unterschiede von der bleibenden Härte, welche durch die Anwesenheit von Erdalkalisalzen der starken Säuren, hauptsächlich von Calciumsulfat, bedingt wird. Die Summe der vorübergehenden (temporären) und der bleibenden (permanenten) Härte gibt die Gesamthärte.

Nach O. Hehner läßt sich nun sowohl die vorübergehende als auch die bleibende Härte auf alkalimetrischem Wege sehr genau wie folgt bestimmen:

a) Bestimmung der vorübergehenden Härte.

Man mißt 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers in eine weiße Berliner Porzellanschale ab, fügt einige Tropfen Methylorange hinzu, titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure, bis der erste Umschlag von Gelb in Orange auftritt, und berechnet aus dem Verbräuche der Salzsäure die Menge des Calciumkarbonats.

¹⁾ In England drückt man die Härte in grains pro gallon aus (70.000 grains = 1 gallon).

Beispiel: 100 *ccm* Wasser erforderten 2.5 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure.

Da 1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure $\frac{\text{CaCO}_3}{20} = 5.0045 \text{ g CaCO}_3$ neutralisieren, so neutralisiert 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure 0.0050045 *g* CaCO_3 und 2.5 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure $0.0050045 \cdot 2.5 = 0.0125 \text{ g CaCO}_3$.

100 *ccm* Wasser enthalten demnach 0.0125 *g* CaCO_3 und somit 100.000 *ccm* Wasser 12.5 *g* CaCO_3 .

Die vorübergehende Härte beträgt also 12.5 französische Grade, oder da:

$$\begin{array}{l} \text{CaCO}_3 \quad \text{CaO} \\ 100.09 : 56.09 = 12.5 : x \\ x = \frac{56.09 \cdot 12.5}{100.09} = 7.0 \text{ deutsche Grade.} \end{array}$$

b) Bestimmung der bleibenden Härte.

Eine neue Probe von 100 *ccm* des Wassers versetzt man mit einem Überschusse an $\frac{1}{10}$ n. Natriumkarbonatlösung, verdampft im Wasserbade zur Trockene, nimmt mit wenig frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser auf, filtriert, wäscht den Rückstand viermal mit heißem Wasser aus, läßt erkalten und titriert das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure zurück. Zieht man die verbrauchten Kubikzentimeter Salzsäure von der angewendeten Menge Natriumkarbonatlösung ab, so gibt die Differenz die Menge $\frac{1}{10}$ n. Natriumkarbonat an, welche zur Fällung der Erdalkalisalze der starken Säuren erforderlich war.

Beispiel: 100 *ccm* Wasser + 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Na_2CO_3 wurden zur Trockene verdampft, der Eindampfrückstand mit Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure titriert. Es wurden 8.7 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure hiezu verwendet. Zur Fällung des Calciumsulfats wurden somit $10 - 8.7 = 1.3 \text{ ccm } \frac{1}{10}$ n. Natriumkarbonat verwendet, entsprechend:

$1.3 \cdot 0.005 = 0.0065 \text{ g CaCO}_3$ pro 100 *ccm* Wasser und 6.5 *g* CaCO_3 pro 100.000 *ccm* Wasser.

Die bleibende Härte beträgt daher 6.5 französische Härtegrade oder $6.5 \cdot 0.56 = 3.64$ deutsche Härtegrade.

Bemerkung: Absolut zuverlässige Resultate liefert die Hehnersche Härtebestimmungsmethode nur dann, wenn das Wasser keine Alkalikarbonate enthält, was bei Trink- und Brauchwässern meistens der Fall ist. Zur Bestimmung des Erdalkaligehaltes von Mineralwässern eignet sich selbstredend diese Methode nicht.¹⁾

¹⁾ Für Genaueres über die Härtebestimmung des Kesselspeisewassers verweise ich auf die Arbeit von D. Pfeifer, Zeitschr. f. angew. Ch. 1902, S. 193 ff.

10. Bestimmung von Erdalkalisalzen starker Säuren.

Die Bestimmung ergibt sich im wesentlichen aus dem Vorhergehenden. Man fällt das Erdalkalisalz mit überschüssiger titrierter Natriumkarbonatlösung und bestimmt nach der Filtration den Überschuß des Natriumkarbonats durch Zurücktitrieren mit titrierter Säure.

Ausführung: Es liege eine salzsaure Calciumchloridlösung vor. Man bringt sie in einen Meßkolben, fügt einige Tropfen Methylorange, dann Natronlauge bis zum Neutralpunkt und hierauf einen Überschuß an titrierter Natriumkarbonatlösung hinzu, erhitzt bis der Niederschlag dicht kristallinisch geworden ist, läßt erkalten, verdünnt bis zur Marke, mischt, filtriert durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas, titriert in einem aliquoten Teil des Filtrats den Überschuß des Natriumkarbonats mit titrierter Säure zurück und berechnet aus dem Verbrauch des Natriumkarbonats die Menge des Erdalkalimetalls.

Bemerkung: In ähnlicher Weise lassen sich andere Metalle, welche durch Natriumkarbonat quantitativ gefällt werden, bestimmen.

Acidimetrie.¹⁾

Das Messen der Säuren geschieht mittels titrierter Laugen oder man übersättigt die Säure mit einer titrierten Lauge und mißt den Überschuß der letzteren mit einer titrierten Säure zurück. Diese letzte Methode erfordert jedoch mehr Ablesungen und daher ist die erstere vorzuziehen.

1. Bestimmung des Säuregehaltes von verdünnten starken Säuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄).

Man bestimmt das spezifische Gewicht mittels eines Aräometers und erfährt so, nach den im Anhang angegebenen Tabellen, annähernd den Gehalt. Nun verdünnt man eine abgewogene Probe der Säure, so daß sie ungefähr die Stärke der zur Verfügung stehenden Lauge erhält und titriert wie folgt:

1. Man mißt eine Probe der verdünnten Säure (20—25 *ccm*) in ein Becherglas ab, fügt Methylorange hinzu und läßt die titrierte Lauge aus der Burette bis zur Gelbfärbung zufließen.

2. Man bringt die unbekannt verdünnte Säure in die Burette und titriert damit eine abgemessene Probe der Normallauge.

3. Man versetzt die abgemessene Probe der verdünnten Säure ¹⁾ mit Phenolphthalein und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Barytlösung oder mit kohlenstoffsaurefreier Natronlauge.

Beispiel: Es steht eine $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge zur Verfügung.

¹⁾ Wendet man Phenolphthalein als Indikator an, so muß die ursprüngliche Säure mit kohlenstoffsaurefreiem Wasser verdünnt werden.

Die zu untersuchende Salzsäure hatte bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1·122, entsprechend ungefähr 24% HCl.

Nun entsprechen 1000 *ccm* 1/2 n. Natronlauge: $\frac{\text{HCl}}{2} = \frac{36\cdot468}{2} =$
 $= 18\cdot234 \text{ g HCl}$ und 100 *ccm* 1/2 n. Natronlauge entsprechen 1·8234 g HCl. Wir sollten daher:

$$100 : 24 = x : 1\cdot8234$$

$$x = \frac{182\cdot34}{24} = 7\cdot5975 \text{ g der Salzsäure}$$

abwägen und auf 100 *ccm* verdünnen, und würden dann eine 1/2 n. Säure erhalten. Da es aber nicht leicht ist, genau diese Menge Salzsäure abzuwägen, so wägen wir ungefähr 8 g ab. Das spezifische Gewicht beträgt 1·122, folglich nehmen 8 g der Säure

$$\frac{8}{1\cdot122} = 7\cdot1 \text{ ccm ein. Wir tariere ein Wäggläschen mit einge-}$$

schliffenem Stöpsel, messen 7 *ccm* der Säure in dasselbe ab und wägen genau. Das Gewicht sei = 7·9623 g. Mittels eines Trichters gießt man die abgewogene Säure in einen 100 *ccm*-Kolben, verdünnt mit destilliertem Wasser bis zur Marke, mischt gehörig durch und titriert 25 *ccm* der verdünnten Lösung nach einer der oben angegebenen Methoden.

25 *ccm* der verdünnten Säure verbrauchten 25·8 *ccm* 1/2 n. Lauge, mithin würden 100 *ccm* der verdünnten Säure (= 7·9623 g der ursprünglichen Säure) 25·8 · 4 = 103·2 *ccm* 1/2 n. Lauge verbrauchen, entsprechend: 103·2 · 0·018234 = 1·8817 g HCl und in Prozenten:

$$7\cdot9623 : 1\cdot8817 = 100 : x$$

$$x = \frac{188\cdot17}{7\cdot9623} = 23\cdot6\% \text{ HCl.}$$

Bemerkung: Statt wie oben die ursprüngliche Säure abzuwägen, kann man sie abmessen und aus den gefundenen Volumprozenten durch Division mit dem aräometrisch gefundenen spezifischen Gewicht die Gewichtsprocente berechnen. Da aber das auf aräometrischem Wege gefundene spezifische Gewicht nicht sehr genau ist, so ist es besser, wie oben angegeben zu verfahren.¹⁾

Analyse des käuflichen wasserhaltigen Zinnchlorids.

Das Zinnchlorid, wie es zum Beschweren der Seide verwendet wird, kommt vor als festes Salz ($\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) oder in konzentrierter wässriger Lösung von ungefähr 50° Bé.

¹⁾ Hat man das spezifische Gewicht unter Anwendung aller Kautelen auf pyknometrischem Wege (vgl. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik) bestimmt, so ist es einerlei, nach welcher Methode die Bestimmung ausgeführt wird.

Die Lösung wird bereitet durch Auflösen von metallischem Zinn in Salzsäure und Oxydation des entstandenen Zinnchlorürs entweder mit Kaliumchlorat oder Kaliumnitrat. Das Präparat sollte keine freie Säure, namentlich nicht Salpetersäure, kein Zinnchlorür und auch kein Eisen enthalten.

Man prüfe daher zunächst qualitativ auf diese Körper:

Auf Zinnchlorür, durch Lösen des Salzes in Wasser (oder Verdünnen der konzentrierten Lösung) und Versetzen mit Mercurichlorid.

Weißer Fällung von Mercuriochlorid zeigt Zinnchlorür an.

Auf Salpetersäure prüfe man mit Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure.

Auf Schwefelsäure (herrührend von schwefelsäurehaltiger Salzsäure) prüfe man mit Baryumchlorid.

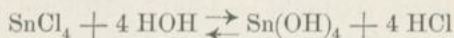
Auf Eisen prüfe man mit Rhodankalium.

Das feste Salz ($\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$), welches durch Behandeln des wasserfreien Zinntetrachlorids mit der berechneten Menge Wasser bereitet wird, ist immer sehr rein.

Die gravimetrische Bestimmung des Chlors und Zinns in diesen Präparaten ist Seite 265 beschrieben worden.

Wir wollen hier die volumetrische Bestimmung des Chlors in dem Zinnchlorid besprechen.

Verdünnt man das Zinnchlorid mit Wasser, so wird das Salz hydrolytisch zersetzt:



und die Lösung reagiert stark sauer.

Versetzt man die stark mit Wasser verdünnte Lösung mit Methylorange und hierauf mit titrierter Natronlauge bis eben zur Gelbfärbung, so läßt sich aus der verbrauchten Menge Natronlauge das Chlor berechnen, vorausgesetzt, daß keine anderen Säuren zugegen sind. Nach der Titration der Säure mit Natronlauge enthält die Lösung alles Chlor, das vorher an das Zinn gebunden war, als Chlornatrium. War aber die Zinnlösung, wie oben erwähnt, durch Oxydation mit Kaliumchlorat oder Nitrat erzeugt, so enthält die Lösung außer dem durch Natronlauge gemessenen Chlor, noch das Chlor des verwendeten Kaliumchlorats oder Nitrats¹⁾ als Chlorkalium. Um auch dieses zu bestimmen, versetzt man die Lösung, nach der Titration der Säure mit Natronlauge, mit einigen Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung als Indikator und titriert das Gesamtchlor mit $\frac{1}{2}$ n. Silberlösung. (Vgl. S. 579.)

¹⁾ Das Kaliumnitrat setzt sich mit der überschüssig vorhandenen Salzsäure zu Chlorid um und die überschüssige Säure wird nachher durch Eindampfen der Lösung möglichst vertrieben.

Findet man auf diese Weise erheblich mehr Chlor als nach der Titration mit Natronlauge, so ist die Differenz als Chlorkalium in Rechnung zu bringen. Findet man dagegen weniger Chlor, so ist das Vorhandensein anderer freier Säuren, wie Salpetersäure oder Schwefelsäure, bewiesen.

Um ein Bild von der Genauigkeit einer derartigen Analyse zu geben, führe ich folgende Belegzahlen an:

Eine Probe festes Zinnchlorid ($\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) wurde zunächst, wie auf Seite 265 angegeben, gravimetrisch analysiert.

Sie enthielt: Chlor = 42.02%
und Zinn = 34.73% .

Hierauf wurden zwei Proben, wie oben angegeben, mit Natronlauge und dann mit Silberlösung titriert:

A. 0.8533 g Zinnsalz verbrauchten: 20.06 ccm $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge
und 20.34 ccm $\frac{1}{2}$ n. Silberlösung

Da 1 ccm $\frac{1}{2}$ n. Lösung 0.01773 g Chlor anzeigen, so zeigen
20.06 ccm $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge: $20.06 \cdot 0.01773 = 0.35566$ g
Chlor an, entsprechend: 41.68% Cl

20.34 ccm $\frac{1}{2}$ n. Silberlösung zeigen: $20.34 \cdot 0.01773 = 0.36063$ g
Chlor an, entsprechend: 42.26% Cl.

B. 0.8383 g Zinnsalz verbrauchten: 19.79 ccm $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge
und 19.92 ccm $\frac{1}{2}$ n. Silberlösung

19.79 ccm $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge zeigen: $19.79 \cdot 0.01773 = 0.35088$ g
Chlor an, entsprechend: 41.85% Cl
und

19.92 ccm $\frac{1}{2}$ n. Silberlösung zeigen: $19.92 \cdot 0.01773 = 0.35318$ g
Chlor an, entsprechend: 42.13% Cl.

Das analysierte Zinnsalz war fast frei von Kaliumchlorid, wie sich aus der nahen Übereinstimmung der Titrationen mit Natronlauge und Silberlösung ergibt. Bei Abwesenheit von freier Salzsäure läßt sich aus dem durch Titration mit Natronlauge ermittelten Chlor das Zinn recht genau berechnen.

4 Cl Sn

$$141.84 : 119.0 = 41.76^1) : x$$

$x = 35.03\%$ Zinn statt 34.73% , gravimetrisch gefunden.

Bemerkung: Die Berechnung des Zinns aus dem durch Titration mit Natronlauge gefundenen Chlor ist nur dann zuverlässig, wenn keine freie Salzsäure zugegen ist, und da man das nie von vornherein wissen kann, so dient diese Bestimmung nur als Kontrolle der gravimetrischen.

¹⁾ 41.76 ist das Mittel aus den beiden durch Natronlauge gefundenen Werten.

2. Bestimmung des Säuregehaltes von rauchenden Säuren.

Höchst konzentrierte Säuren müssen stets abgewogen werden, weil sonst erhebliche Verluste durch Verdampfung entstehen. Das Abwägen der Säure geschieht am besten in der Lunge-Reyschen Kugelhahnpipette (Fig. 88).

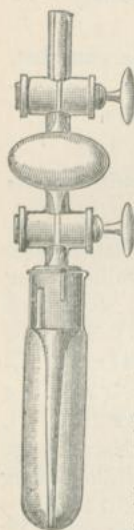


Fig. 88.

Zunächst entfernt man das unten angeschliffene Rohrstück, beschickt dasselbe mit ca. $\frac{1}{2}$ ccm Wasser und wägt dieses getrennt, aber gleichzeitig mit der trockenen Kugelhahnpipette. Hierauf schließt man den unteren und öffnet den oberen Hahn und erzeugt Minderdruck in der Kugel durch Saugen an dem Verlängerungsrohr des oberen Hahnes und Schließen des letzteren. Nun taucht man die trockene Spitze der Kugelhahnpipette in die rauchende Säure (höchst konzentrierte rauchende Schwefelsäure, Oleum, ist fest und muß vorher durch gelindes Erwärmen verflüssigt werden) und öffnet den unteren Hahn. Hiedurch steigt die Säure in die Pipette empor. Sobald die unterhalb des unteren Hahnes befindliche Röhrenerweiterung $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ gefüllt ist, wird der Hahn geschlossen. Man darf die Flüssigkeit nicht bis zum Hahne emporsteigen lassen.

Nun wischt man die außen an der Pipettenspitze haftende Säure sorgfältig mit Filtrierpapier ab, setzt das angeschliffene Schutzrohr auf und wägt. Die abgewogene Säure soll 0.5—1 g betragen. Dann taucht man die Pipettenspitze in ca. 100 ccm destilliertes Wasser, welches sich in einem Becherglase befindet, und öffnet zuerst den oberen, dann den unteren Hahn, wobei die Säure ohne Verlust in das Wasser fließt. Die in der Pipette verbleibenden Säurereste entfernt man durch Einspritzen von Wasser durch das obere Röhrenstück. Auch den Inhalt des Schutzrohres spült man zu der Hauptmenge im Becherglase.

Im Falle es sich um die Bestimmung von Salzsäure oder Schwefelsäure handelt, versetzt man die Lösung sofort mit Methylorange und titriert mit $\frac{1}{2}$ normaler Natronlauge. Bei Salpetersäure setzt man zunächst einen Überschuß der $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge zu, fügt erst dann Methylorange hinzu und titriert den Überschuß der Lauge mit $\frac{1}{2}$ n. Salzsäure zurück.¹⁾ In Ermangelung einer Kugelhahnpipette kann man sehr gut wie folgt verfahren: Man bläst eine sehr dünnwandige Kugel von ca. 1 ccm Inhalt, welche in zwei kapillare Röhren ausläuft. Nach dem Wägen der Kugel verbindet man die

¹⁾ Auf diese Weise wird die schädliche Wirkung der fast nie fehlenden salpetrigen Säure vermieden (vgl. S. 451).

obere Kapillare derselben mit einer kleinen, beiderseits offenen und mit Kautschukschläuchen versehenen Kugelröhre. Die beiden Kautschukschläuche sind durch Quetschhähne abgeschlossen. Die Füllung der Kugel geschieht genau so wie bei der Kugelhahnpipette.

Man schließt den unteren und öffnet den oberen Quetschhahn und erzeugt Minderdruck in der Kugel durch Saugen am oberen Schlauch und Schließen des Quetschhahnes während des Saugens. Zur Füllung der gewogenen Kugelröhre taucht man deren untere Spitze in die Säure und öffnet den unteren Quetschhahn. Ist die Kugel ca. $\frac{1}{3}$ voll, so schließt man den Quetschhahn und schmelzt die obere und nach dem Abwischen auch die untere Kapillare zu und wägt. Nun bringt man in eine Flasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel ca. 100 *ccm* Wasser, wirft die Kugel hinein, verschließt die Flasche und zertrümmert die Kugel durch heftiges Schütteln. In dieser Weise kann man auch das stärkste Oleum ohne Verlust in Wasser auflösen, was mittels der Kugelhahnpipette nicht möglich ist, sobald das Oleum 70 und mehr Prozent SO_3 enthält. Ist das Oleum nicht so stark, so kann man die Kugel in ähnlicher Weise wie die Kugelhahnpipette entleeren.

Handelt es sich um die Analyse des festen Anhydrids, so bringt man nach Stroof einige Stücke davon in ein trockenes Wäggläschen und versetzt mit so viel konzentrierter Schwefelsäure von genau bekanntem SO_3 -Gehalt, daß ein etwa 70%iges Oleum resultiert. Zur Beförderung der Lösung erwärmt man auf 30–40° bei lose aufgesetztem Stöpsel. Das so erhaltene Oleum wird nun wie oben angegeben analysiert.

Um eine größere Genauigkeit bei der Analyse des Oleums zu erlangen, gehen G. Finch¹⁾ und R. H. Vernon²⁾ von bedeutend größeren Proben als bei der vorstehenden Methode aus, die sie in eigens dazu konstruierten Apparaten mit Wasser mischen. Im übrigen verfahren sie wie oben angegeben.

Berechnung des SO_3 -Gehaltes eines Oleums.

Die obige Titration gibt nur die Summe des SO_3 an, also das der H_2SO_4 und das freie SO_3 + dem oft anwesenden SO_2 . Man bestimmt daher in einer besonderen Probe das SO_2 durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung (Jodometrie), zieht eine der verbrauchten Jodlösung äquivalente Menge $\frac{1}{2}$ n. Lauge von der zur Titration der Gesamtsäure verwendeten $\frac{1}{2}$ n. Lauge ab und berechnet aus der Differenz die Menge des SO_3 (also das der H_2SO_4 und das freie SO_3).

¹⁾ Ch. Ztg. Repert. f. 1910, S. 297.

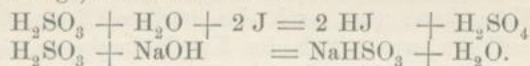
²⁾ Ch. Ztg. 1910, S. 792.

Was ist nun die der verbrauchten $\frac{1}{10}$ n. Jodmenge äquivalente $\frac{1}{2}$ n. Lauge?

Da 5 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lösung = 1 ccm $\frac{1}{2}$ n. Lösung, so ist

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } = \frac{1}{5} \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. }$$

Hätte man zur Titration der Gesamtsäure T ccm $\frac{1}{2}$ n. Lauge und zur Bestimmung des SO_2 t ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung verwendet, so müßten nach obigem von den verbrauchten T ccm $\frac{1}{2}$ n. Lauge $\frac{t}{5}$ ccm abgezogen werden, um die zur Neutralisation des Gesamt- SO_3 nötige Menge der $\frac{1}{2}$ n. Lauge zu erhalten. Dies ist falsch, wie folgende Überlegung lehrt. Die Zersetzungsgleichungen von schwefliger Säure und Jod einerseits und Natriumhydroxyd (bei Anwendung von Methylorange) andererseits sind:



Es zeigen demnach 2 G. At. Jod ebensoviel SO_2 an, wie 1 G. Mol. NaOH, oder 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jod und $\frac{1}{2}$ ccm $\frac{1}{10}$ n. Lauge (= $\frac{1}{10}$ ccm $\frac{1}{2}$ n. Lauge) zeigen dieselbe Menge SO_2 an. Die zur Neutralisation des Gesamt- SO_3 verbrauchte Lauge ist daher nicht $T - \frac{t}{5}$, sondern $T - \frac{t}{10}$.

Die Ausrechnung des SO_3 erfolgt durch indirekte Analyse.

Nehmen wir an, das Oleum bestünde aus

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{SO}_4 = x \\ \text{SO}_3 = y \\ \text{SO}_2 = a \\ \hline 100 \end{array}$$

so ist $100 - a = x + y$.

Zur Berechnung von x und y bedürfen wir einer zweiten Gleichung, die aus der Titration der Gesamtschwefelsäure (H_2SO_4) erhalten wird. Nennen wir die so gefundene Gesamtschwefelsäure p, so haben wir:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \text{SO}_3 \\ x + y = 100 - a \\ x + my = p \text{ (H}_2\text{SO}_4\text{)} \\ \text{woraus} \quad y = \frac{p + a - 100}{m - 1} = \% \text{ SO}_3 \end{array}$$

$$\text{und } x = 100 - (a + y) = \% \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

$$\text{In Gleichung 2 ist } m = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{SO}_3} = \frac{98.086}{80.07} = 1.2250$$

$$\text{und } m - 1 = 0.2250.$$

Beispiel:¹⁾

3·5562 g Oleum wurden auf 500 ccm verdünnt und davon 100 ccm = 0·71124 g Oleum zur Analyse verwendet.

1. 100 ccm verbrauchten 5·40 $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 5·4.

0·0032035 = 0·017299 g SO₂ = 2·43⁰/₁₀ SO₂ = a.

2. 100 ccm verbrauchten bei der Titration der Gesamtsäure mit

Methylorange 34·40 ccm $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge.

Davon ab für SO₂ 0·54 ccm $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge,

bleibt 33·86 ccm $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge zu Neutralisation

der Gesamtschwefelsäure:

Diese entsprechen: 33·86 · 0·0245215 = 0·8304 g H₂SO₄, entsprechend 116·75⁰/₁₀ H₂SO₄ = p.

Setzen wir die Werte in obige Gleichung ein, so erhalten wir:

$$y = \frac{119·18 - 100}{0·2250} = \frac{19·18}{0·2250} = 85·24^0/_{10} \text{ SO}_3$$

und x = 100 - (85·24 + 2·43) = 12·33⁰/₁₀ H₂SO₄.

Das Oleum besteht daher aus:

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{SO}_4 = 12·33^2) \\ \text{SO}_3 = 85·24 \\ \text{SO}_2 = 2·43 \\ \hline 100·00 \end{array}$$

Bereitung von Oleummischungen nach M. Gerster.

Sehr häufig steht man vor der Aufgabe, aus einem hochgrädigen Oleum durch Verdünnen mit Schwefelsäure ein geringergrädiges Oleum herstellen zu müssen.

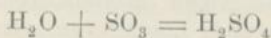
Es seien gegeben:

ein hochgrädiges Oleum von a⁰/₁₀ freiem SO₃,

eine Schwefelsäure mit c⁰/₁₀ H₂SO₄ und 100 - c⁰/₁₀ Wasser.

Gesucht ist ein Oleum von b⁰/₁₀ SO₃ (b < a).

Aufgabe I: Es sollen 100 g von Oleum A mit x g von der Schwefelsäure gemischt werden, so daß ein Oleum B von b⁰/₁₀ SO₃ resultiert. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß das Wasser der Schwefelsäure (100 - c) SO₃ verbraucht, um 100⁰/₁₀ige Schwefelsäure zu liefern:



¹⁾ Lunge, Zeitschr. f. angew. Ch. 1895, S. 221.

²⁾ Wie alle indirekten Analysen, liefert auch diese nicht ganz genaue Resultate. Fast jedes Oleum enthält feste Bestandteile, die bei der obigen Ausrechnung vernachlässigt werden. Richtiger wäre es, den festen Rückstand durch Abrauchen einer besonderen Probe zu bestimmen und von der obigen Differenz: 100 - a in Abzug zu bringen.

100 g der zur Verfügung stehenden Schwefelsäure werden daher SO_3 verbrauchen:

$$\text{H}_2\text{O} : \text{SO}_3 = (100 - c) : x$$

$$x = \frac{(100 - c) \text{SO}_3}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(100 - c) 80.07}{18.016} = 4.44 (100 - c).$$

100 g d. $c\%$ igen Schwefelsäure verbrauchen somit $4.44 (100 - c) \text{ g SO}_3$
 $x \text{ g}$ „ „ „ „ „ „ „ „ $0.0444 (100 - c) \cdot x \text{ g SO}_3$

Nun ist:

$$(100 + x) : [a - 0.0444 (100 - c) \cdot x] = 100 : b$$

$$x = \frac{100 (a - b)}{444 + b - 4.44 \cdot c} \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Beispiel:

Oleum A habe 25.5% $\text{SO}_3 = a$.

Die Schwefelsäure habe 98.2% $\text{H}_2\text{SO}_4 = c$.

Das gewünschte Oleum soll 19.0% enthalten.

Setzen wir diese Werte in obige Gleichung ein, so erhalten wir

$$x = \frac{100 (25.5 - 19.0)}{444 + 19.0 - 4.44 \cdot 98.2} = \frac{650}{27} = 24.07 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Wir müssen also 24.07 g der 98.2% igen Schwefelsäure zu 100 g des 25.5% igen Oleums zusetzen, um ein solches von 19.0% SO_3 zu erhalten.

Aufgabe II: Es sollen durch Mischen von $x \text{ g}$ Oleum à $a\%$ SO_3 und $y \text{ g}$ Schwefelsäure à $c\%$ H_2SO_4 und $(100 - c)\%$ Wasser, $A \text{ g}$ Oleum à $b\%$ SO_3 hergestellt werden. Durch eine ähnliche Überlegung wie bei Aufgabe I ergibt sich:

$$x = \frac{b + 4.44 (100 - c)}{a + 4.44 (100 - c)} \cdot A \text{ g Oleum à } a\% \text{ SO}_3$$

$$y = \frac{a - b}{a + 44.4 (100 - c)} \cdot A \text{ g Schwefelsäure à } c\% \text{ H}_2\text{SO}_4. ^1)$$

Titrierung von Salzen des Hydroxylamins.*

Salzsaures Hydroxylamin verhält sich neutral gegen Methylorange und sauer gegen Phenolphthaleïn. Versetzt man daher eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Phenolphthaleïn und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Alkali, so wird Rotfärbung eintreten, wenn die Gesamtsäure durch das Alkali neutralisiert ist. Die Bestimmung der freien Salzsäure, in einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, ist bei Anwendung von Phenolphthaleïn nicht möglich, dagegen leicht bei Anwendung von Methylorange. Romijn (Zeitschr. f. anal. Ch. 36 [1897], S. 19) verwendet zur Titration der Säure eine $\frac{1}{10}$ n. Boraxlösung.

¹⁾ Bei dieser Aufgabe ist auf SO_2 keine Rücksicht genommen.

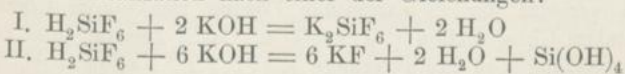
Fluorwasserstoffsäure.

1000 *ccm* n. Lauge = HF = 20·008 *g* HF.

Fluorwasserstoffsäure läßt sich mit Alkalien bei Anwendung von Lackmus oder Methylorange nicht titrieren, leicht dagegen bei Anwendung von Phenolphthaleïn. Man versetzt die Säure, die man mittels einer mit Bienenwachs ausgekleideten Pipette abmißt, in einer Platinschale mit einem Überschuß von kohlenstofffreier Natronlauge und einigen Tropfen Phenolphthaleïnlösung und titriert den Überschuß der Lauge mit titrierter Säure in der Hitze zurück (vgl. Winteler, Zeitschr. f. angew. Ch. 1902, S. 33).

Kieselfluorwasserstoffsäure.

Je nachdem die Titration dieser Säure ausgeführt wird, verläuft die Neutralisation nach einer der Gleichungen:



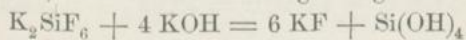
Methoden nach Gleichung I.

$$1000 \text{ ccm } \frac{n}{1} \text{ KOH oder } \frac{m}{1} \text{ Ba(OH)}_2 = \frac{\text{H}_2\text{SiF}_6}{2} = \frac{144 \cdot 316}{2} =$$

$$= 72 \cdot 158 \text{ g H}_2\text{SiF}_6.$$

a) Methode des Verfassers.

Versucht man die Kieselfluorwasserstoffsäure in der Kälte mit Kalilauge zu titrieren unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator, so erhält man nach einiger Zeit Rotfärbung, die jedoch bald verschwindet, indem die überschüssige Lauge nach der Gleichung:

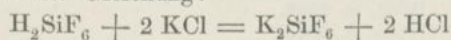


einwirkt.

Da aber die letztere Reaktion nur außerordentlich langsam verläuft, so erhält man keinen deutlichen Endpunkt. Versetzt man aber die zu titrierende Lösung mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols, fügt dann 2—3 Tropfen Phenolphthaleïnlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge, oder $\frac{1}{10}$ n. Barytwasser (nicht Natronlauge), so fällt das gebildete K_2SiF_6 bzw. BaSiF_6 quantitativ aus, wodurch eine weitere Einwirkung der Lauge ausgeschlossen ist. Man erhält einen sehr scharfen Endpunkt. Natronlauge ist wegen der Löslichkeit des Kieselfluornatriums nicht anwendbar.

b) Indirekte Methode von Penfield.¹⁾

Penfield versetzt die zu titrierende Lösung mit einem Überschuß an KCl, verdünnt mit dem gleichen Volum Alkohol und titriert die nach der Gleichung:



¹⁾ Chem. News. 39, S. 179.

freigesetzte Chlorwasserstoffsäure (vgl. S. 392) mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH unter Anwendung von Cochenille als Indikator. Noch viel besser ist es, Methylrot als Indikator anzuwenden.

Methoden nach Gleichung II.

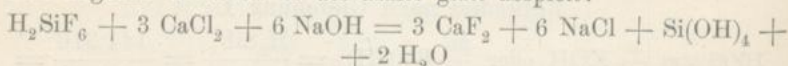
$$1000 \text{ ccm } \frac{n}{1} \text{ NaOH} = \frac{\text{H}_2\text{SiF}_6}{6} = \frac{144 \cdot 316}{6} = 24 \cdot 053 \text{ g H}_2\text{SiF}_6$$

a) Methode von N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen.¹⁾

Man titriert die Lösung bei Wasserbadtemperatur, also in der Wärme, mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator.

b) Methode von L. Schucht und W. Möller²⁾.

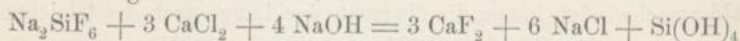
Man versetzt die zu titrierende Lösung mit einem Überschuß von neutralem Chlorcalcium (25 ccm 4 n. CaCl₂-Lösung) und titriert unter Anwendung von Methylorange mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge, wobei sich folgende Reaktion in der Kälte glatt abspielt:



Bei dieser Operation bleibt die Lösung völlig klar, indem das CaF₂ und die Kieselsäure in kolloidaler Lösung sich befinden.

Phenolphthaleïn als Indikator anzuwenden, geht hier nicht an, weil die richtige Erkennung des Endpunktes sehr schwer ist.

Bei der Bestimmung von kieselfluorwasserstoffsäuren Salzen dagegen muß die Titration unter Anwendung von Phenolphthaleïn ausgeführt werden. *



Hier gilt:

$$1000 \text{ ccm } \frac{n}{1} \text{ NaOH} = \frac{\text{Na}_2\text{SiF}_6}{4} = \frac{188 \cdot 3}{4} = 47 \cdot 075 \text{ g Na}_2\text{SiF}_6$$

Bestimmung von organischen Säuren.

Bei der Titration von organischen Säuren darf Methylorange als Indikator nicht verwendet werden, sondern statt dessen Phenolphthaleïn oder Lackmus. Ist gleichzeitig Kohlensäure anwesend, so muß man die Titration in der Hitze ausführen (vgl. S. 462). Am besten ist es, die organische Säure mit kohlensäurefreiem Wasser zu verdünnen und nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit $\frac{1}{2}$ n. Barytwasser in der Kälte zu titrieren.

Aufgabe: Es soll der Gehalt eines Essigsäureanhydrids bestimmt werden. Die einzige in Betracht

¹⁾ B. B. 39 (1906), S. 2609.

²⁾ B. B. 39 (1906), S. 3693.

kommende Verunreinigung des destillierten Produkts ist die Essigsäure. Es handelt sich also darum, in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Essigsäure die beiden Bestandteile zu bestimmen, eine Aufgabe, die nur durch indirekte Analyse gelöst werden kann. Man wägt eine Probe des Gemisches in ein kleines Glasröhrchen ab und wirft es in einen mit einer gemessenen Menge titrierten Barytwassers beschickten Kolben, versieht den letzteren mit einem kleinen Kühler, der oben ein Natronkalkrohr trägt und erwärmt gelinde, bis das Öl sich vollständig gelöst hat; es wird dabei in Essigsäure verwandelt:



und letztere durch das Baryumhydroxyd neutralisiert. Nach Beendigung der Reaktion fügt man einen Tropfen Phenolphthaleïn hinzu und läßt titrierte Säure bis zur Entfärbung der Lösung einfließen. Aus der Säuremenge berechnet sich der Überschuß an Baryumhydroxyd und dieses, von der ursprünglich verwendeten Menge des Baryumhydroxyds abgezogen, gibt die zur Neutralisation der schon fertig vorhandenen sowie der aus dem Anhydrid gebildeten Essigsäure erforderliche Menge Baryumhydroxyd an. Aus den gewonnenen Daten lassen sich folgende zwei Gleichungen aufstellen:

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 & & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \\ y & + & y = p \\ mx & + & y = q \text{ (Essigsäure),} \end{array}$$

woraus sich x berechnet zu:

$$x = \frac{1}{m-1} (q - p).$$

Hierin ist $m = \frac{2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = \frac{120 \cdot 064}{102 \cdot 048} = 1 \cdot 17655$ und

$$\frac{1}{m-1} = 5 \cdot 6641.$$

Beispiel: Das vollständig wasserhelle Präparat einer bekannten Firma gab folgendes Resultat. 0·9665 g des Präparats wurden zum Versuch verwendet.

200 ccm Barytlösung	erforderten	187·79 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl
200 ccm "	+ 0·9665 g Subst.	6·03 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl

daher erforderten 0·9665 g Substanz 181·76 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl oder eine dieser äquivalenten Menge $\frac{1}{10}$ n. Ba(OH)₂-Lösung zur Neutralisation. Diese entsprechen aber:

$$181 \cdot 76 \cdot 0 \cdot 0060032 = 1 \cdot 0911 \text{ g Essigsäure} = q.$$

Setzen wir die Werte von p und q in obige Gleichung ein, so erhalten wir:

$x = 5.6641 (1.0911 - 0.9665) = 0.7057 \text{ g}$ Anhydrid
und in Prozenten:

$$0.9665 : 0.7057 = 100 : x$$

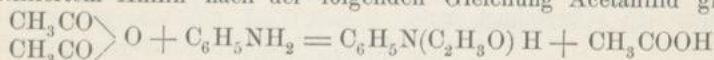
$$x = 73.02\% \text{ Essigsäureanhydrid.}$$

Das Präparat bestand daher aus:

$$\begin{array}{r} \text{Essigsäureanhydrid} = 73.02\% \\ \text{Essigsäure} \quad \quad \quad = 26.98\% \\ \hline 100.0\% \end{array}$$

Bemerkung. Essigsäureanhydrid wird auch durch Wasser quantitativ verseift bei gewöhnlicher Temperatur, nach längerem Stehen, beim Erhitzen im Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler in wenigen Minuten. Man schüttelt daher die abgewogene Substanz in einem Kolben mit Wasser, bis keine Anhydridtropfen mehr zu erkennen sind, setzt dann den Rückflußkühler auf und erhitzt im Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde lang und titriert nach dem Erkalten die gebildete Essigsäure mit Barytwasser, oder mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn. So erhält man dieselben Resultate wie nach der oben beschriebenen Methode, jedoch nur dann, wenn das zur Verseifung verwendete Wasser kohlenstofffrei ist. Es ist daher stets sicherer, die Verseifung mit Barytwasser vorzunehmen.

In manchen Fabriken verwendet man zur Analyse des Essigsäureanhydrids die Methode von Menschutkin und Wasiljeff. Sie beruht darauf, daß Essigsäureanhydrid beim Behandeln mit frisch destilliertem Anilin nach der folgenden Gleichung Acetanilid gibt:



während Essigsäure mit Anilin keine Acetanilinbildung eingeht. Man behandelt daher 2—3 g des käuflichen Essigsäureanhydrids in einem trockenen Wäggläschen mit 4—6 *ccm* frisch destilliertem Anilin, verschließt und schüttelt kräftig durch. Das Anhydrid verbindet sich sofort unter bedeutender Temperaturerhöhung mit dem Anilin. Nach dem Erkalten spült man den erstarrten Inhalt des Glases mit absolutem Alkohol in ein Becherglas, fügt Phenolphthaleïn hinzu und titriert die gebildete und schon vorhandene Essigsäure mit $\frac{1}{2}$ n. Lauge.

Wir hätten dann:

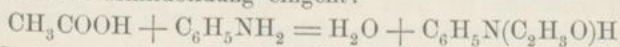
$$\begin{array}{r} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \\ x \quad \quad \quad + \quad \quad \quad y = p \\ mx \quad \quad \quad + \quad \quad \quad y = q \text{ (Essigsäure),} \end{array}$$

woraus sich berechnet:

$$x = \frac{p - q}{1 - m} = 2.4288 (p - q)$$

$$\text{In dieser Gleichung ist } m = \frac{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = \frac{60.032}{102.048} = 0.58827.$$

Nach dieser Methode erhält man übereinstimmende, aber viel zu hohe Resultate; ja bis zu 14 und 16% zu hohe. Der Grund hievon ist folgender. Obwohl Eisessig mit Anilin in der Kälte gar nicht reagiert, so geschieht dies sehr leicht in der Wärme. Läßt man daher ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig auf Anilin einwirken, so tritt eine so starke Erwärmung ein, daß auch der Eisessig zum Teil Anilidbildung eingeht:

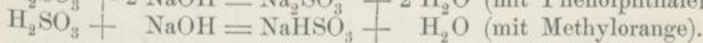
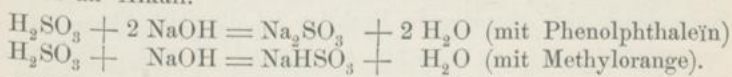


wodurch man naturgemäß zu wenig Essigsäure bei der Titration und infolgedessen viel zu hohe Werte für das Anhydrid findet. So fanden die Herren Dürsteler und Großmann in diesem Laboratorium in einem und demselben Präparat nach der Verseifungsmethode 85·08% und nach der Anilinmethode 99·73% Anhydrid, also 14·65% zu viel Anhydrid!

Vor der Verwendung dieser Methode muß ich warnen.

Bestimmung der schwefligen Säure.

Handelt es sich um die Bestimmung der schwefligen Säure allein, so geschieht dies stets nach Volhard auf jodometrischem Wege; häufig aber ist man gezwungen, diese Säure auf acidimetrischem Wege zu bestimmen (vgl. Analyse des Oleums, S. 482). Je nachdem nun die Titration unter Anwendung von Phenolphthaleïn oder Methylorange geschieht, erhält man einen durchaus verschiedenen Verbrauch an Alkali.

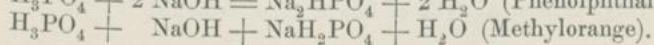
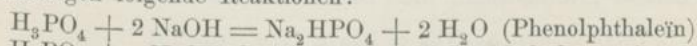


NaHSO₃ verhält sich sauer gegenüber Phenolphthaleïn, neutral gegen Methylorange. Man braucht daher, um die gleiche Menge schweflige Säure zu neutralisieren, doppelt so viel Natronlauge mit Phenolphthaleïn als mit Methylorange. Am genauesten fallen die Titrations bei Anwendung von Methylorange aus, weil die stets vorhandene Kohlensäure auf diesen Indikator fast ohne Einwirkung ist, während Phenolphthaleïn ganz bedeutend dadurch beeinflußt wird.

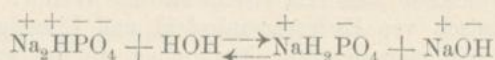
Bestimmung der Orthophosphorsäure.

NaH₂PO₄ verhält sich sauer zu Phenolphthaleïn, neutral zu Methylorange, während sich Na₂HPO₄ neutral zu Phenolphthaleïn und basisch zu Methylorange verhält.

Man erhält also bei der Titration von freier Phosphorsäure mit Normallaugen folgende Reaktionen:



Reaktion 1 ist nicht ganz scharf, weil schon das ganz reine Na_2HPO_4 ganz schwach alkalisch gegen Phenolphthalein reagiert; das Dinatriumphosphat wird in geringem Grade hydrolytisch dissoziiert:



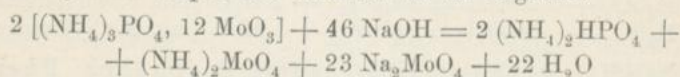
Am schärfsten läßt sich die Titration in kalter, konzentrierter natriumchloridhaltiger Lösung ausführen.

Alkalimetrische Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl*. ¹⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. NaOH} = \frac{\text{P}}{23} = \frac{31}{23} = 1.348 \text{ g Phosphor.}$$

Man fällt die durch Oxydation von 2 g Stahl mit Salpetersäure gebildete Phosphorsäure mit Ammonmolybdat nach Seite 363, filtriert, wäscht mit 1%iger Salpetersäure bis zur Entfernung des Eisens und hierauf mit einer 1%igen Kaliumnitratlösung, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Hierauf bringt man das Filter samt Niederschlag in das Becherglas, worin die Fällung geschah, übergießt mit einem Überschuß $\frac{1}{10}$ n. NaOH (T ccm) und rührt um, bis der gelbe Niederschlag sich völlig löst. Nun fügt man 2 Tropfen Phenolphthalein hinzu und läßt $\frac{1}{10}$ n. Säure zufließen, bis die rote Farbe eben verschwindet (t ccm).

Die beim Lösen des gelben Ammoniumphosphormolybdats in Natronlauge sich abspielende Reaktion ist die folgende:



woraus hervorgeht, daß 46 NaOH, 2 G. At. Phosphor anzeigen, oder

$$1 \text{ NaOH} = \frac{\text{P}}{23} = \frac{31}{23} = 1.348 \text{ g Phosphor}$$

$$\text{und } 1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. NaOH} = 0.0001348 \text{ g Phosphor.}$$

Da zur Lösung des aus 2 g Stahl erzeugten Niederschlages (T — t) ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH verwendet werden, so berechnet sich der Prozentgehalt zu

$$\frac{(T - t) 0.01348}{2} = \% \text{ Phosphor.}$$

Bemerkung. Um ganz genaue Resultate zu erzielen, empfiehlt Blair, den Phosphor in einem Stahl gravimetrisch zu bestimmen, dann aus diesem „Normalstahl“ die Phosphorsäure wie oben angegeben ab-

¹⁾ Vergl. Blair, Analysis of Iron & Steel, Seite 104.

zuscheiden und mit dem erhaltenen Niederschlag die Natronlauge einzustellen. Enthält also der „Normalstahl“ $a\%$ Phosphor und sind zur Neutralisation des aus 2 g desselben erhaltenen Niederschlages t ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH erforderlich, so würden, bei Anwendung derselben Menge eines Stahles von unbekanntem Phosphorgehalt, die zur Neutralisation des aus demselben abgeschiedenen Ammoniumphosphormolybdat erforderlichen Kubikzentimeter Natronlauge (t_1 ccm) einem Prozentgehalt entsprechen von:

$$t : a = t_1 : x$$

$$x = \frac{a t_1}{t} = \text{‰ Phosphor.}$$

Bestimmung der Borsäure.

Die freie Borsäure ist ohne Wirkung auf Methylorange, daher lassen sich Alkaliborate unter Anwendung dieses Indikators mit Salz- und Salpetersäure leicht titrieren, weniger gut mit Schwefelsäure, weil kein scharfer Umschlag die Farbe zu konstatieren ist. Mit Phenolphthalein findet ein allmähliches Abblauen der roten Farbe statt, so daß kein deutlicher Endpunkt wahrgenommen werden kann. Versetzt man eine wässrige Borsäurelösung mit Phenolphthalein und läßt langsam Natronlauge zufließen, so tritt nach einiger Zeit eine ganz blasse Rotfärbung auf, die auf weiteren Alkalizusatz an Intensität zunimmt. Die erste Rosanance tritt auf, bevor alle Borsäure in Natriummetaborat übergeführt ist, weil eben letzteres Salz ganz merklich hydrolytisch dissoziiert wird. Die freie Borsäure läßt sich nicht ohne weiteres titrieren. Fügt man aber nach Jörgensen¹⁾ der Lösung Glycerin in genügender Menge²⁾ zu, so wird die Hydrolyse zurückgedrängt (wahrscheinlich bildet sich eine etwas stärkere komplexe Säure, die Glycerinborsäure: $(C_3H_5O_2OH)B(OH)_3$ und es findet auf Zusatz von Natronlauge, sobald auf 1 Mol. $B(OH)_3$ 1 Mol. NaOH in der Lösung vorhanden ist, ein scharfer Umschlag von farblos in rot statt. Enthält die Lösung zu wenig Glycerin, so tritt der Umschlag zu früh ein, wovon man sich leicht durch Zusatz von noch mehr Glycerin überzeugen kann. Verschwindet die rote Farbe, so fügt man noch mehr Natronlauge zu bis zu ihrem Wiederauftreten. Der richtige Endpunkt ist erreicht, wenn die rote Farbe auf weiteren Zusatz von Glycerin nicht mehr verschwindet. Da das Glycerin des Handels oft sauer reagiert, so muß es vor dem Gebrauche genau mit Natronlauge neutralisiert werden. Hauptbedingung für die Erlangung von richtigen Resultaten ist die völlige Abwesenheit von Kohlensäure.

¹⁾ Zeitschr. f. Nahrungsm. IX, S. 389, und Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 5.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1866, S. 549.

Anwendung:

Bestimmung des Borsäuregehaltes eines kohlenstofffreien Alkaliborats.¹⁾*

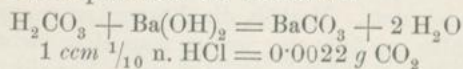
Man löst ca. 30 g des Borats in kohlenstofffreiem Wasser zu 1 l und bestimmt in einem aliquoten Teil das Gesamtalkali durch Titration mit $\frac{1}{2}$ n. Salzsäure und Methylorange als Indikator. Hierauf nimmt man eine neue Probe der Boratlösung, neutralisiert genau durch Zusatz der aus dem vorigen Versuche ermittelten Menge $\frac{1}{2}$ n. Salzsäure, fügt zu dieser Lösung, welche die Borsäure in freiem Zustand enthält, 2—3 Tropfen Phenolphthaleïn und für je 1·5 g Borat ca. 50 ccm Glycerin, titriert mit $\frac{1}{2}$ n. Natronlauge auf rot, setzt noch 10 ccm Glycerin hinzu, wobei meistens Entfärbung eintritt und titriert weiter auf rot. Hierauf fügt man wieder 10 ccm Glycerin hinzu etc., bis auf erneuten Glycerinzusatz die rote Farbe nicht mehr verschwindet. Enthält das Borat gleichzeitig Karbonat, so neutralisiert man die in einem Kolben befindliche Probe, wie oben angegeben, mit Salzsäure, kocht einige Minuten mit aufgesetztem Kühler,²⁾ um die Kohlensäure zu vertreiben, läßt erkalten, spült den Kühler in den Kolben aus und verfährt wie oben angegeben.

Bestimmung der Kohlensäure.

a) Bestimmung von freier Kohlensäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Lauge} = \frac{\text{CO}_2}{20} = \frac{44}{20} = 2\cdot2 \text{ g CO}_2$$

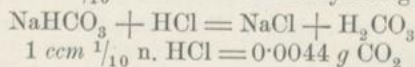
Liegt eine verdünnte wässrige Lösung von Kohlensäure vor, so ermittelt man den Kohlensäuregehalt durch Versetzen derselben mit einem Überschuß von titriertem Baryumhydroxyd und Zurücktitrieren des Überschusses des letzteren mit $\frac{1}{10}$ n. HCl, unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator:



b) Bestimmung von Bikarbonatkohlensäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Säure} = \frac{\text{CO}_2}{10} = \frac{44}{10} = 4\cdot4 \text{ g CO}_2$$

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ n. HCl und Methylorange:



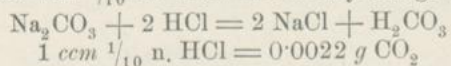
¹⁾ M. Hönlig u. G. Spitz, Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 549.

²⁾ Der Kühler dient zum Zurückhalten etwa von den Wasserdämpfen mitgeführter Borsäure.

c) Bestimmung von Karbonatkohlensäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Säure} = \frac{\text{CO}_2}{20} = \frac{44}{20} = 2.2 \text{ g CO}_2$$

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ n. HCl und Methylorange:¹⁾



d) Bestimmung von freier Kohlensäure neben Bikarbonatkohlensäure.

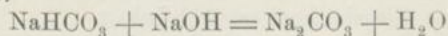
Man titriert eine Portion, nach Zusatz von Methylorange, mit $\frac{1}{10}$ n. HCl und berechnet die Bikarbonatkohlensäure nach b.

Eine zweite Portion versetzt man mit Baryumchlorid²⁾ im großen Überschuß und dann mit überschüssigem Barytwasser und titriert, nach Zusatz von Phenolphthalein, den Überschuß des letzteren mit $\frac{1}{10}$ n. HCl zurück. Zieht man von der so verbrauchten $\frac{1}{10}$ n. Barytlösung die im vorigen Versuch zur Bestimmung der Bikarbonatkohlensäure verbrauchte $\frac{1}{10}$ n. Säure ab, so ergibt die Differenz, mit 0.0022 multipliziert, die Kohlensäure.³⁾

e) Bestimmung von Bikarbonatkohlensäure neben Karbonatkohlensäure nach Cl. Winkler.

Man bestimmt in einer Probe die Gesamtalkalinität durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure und Methylorange. Es seien hiezu $T \text{ ccm } \frac{1}{10}$ n. HCl verbraucht worden.

In einer zweiten Probe bestimmt man die Bikarbonatkohlensäure, indem man die abgemessene Lösung mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ n. NaOH und hierauf mit neutraler Baryumchloridlösung im Überschuß versetzt und mit Phenolphthalein und $\frac{1}{10}$ n. HCl den Überschuß der Natronlauge zurücktitriert. Es seien im ganzen $T_1 \text{ ccm } \frac{1}{10}$ n. NaOH und $t \text{ ccm } \frac{1}{10}$ n. HCl zur Zurücktitrierung des Überschusses der Lauge verwendet worden, $(T_1 - t) \text{ ccm } \frac{1}{10}$ n. NaOH sind also verbraucht worden, um das Bikarbonat in Karbonat zu verwandeln:



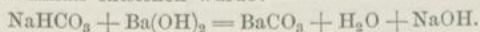
Es entspricht daher $1 \text{ NaOH} = 1 \text{ CO}_2$ oder

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. NaOH} = 0.0044 \text{ g CO}_2$$

und daher $(T_1 - t) \cdot 0.0044 = \text{Bikarbonatkohlensäure.}$

¹⁾ Erdalkal karbonate werden in einem Überschuß von Normalsäure gelöst und die überschüssige Säure durch Normalalkali zurücktitriert.

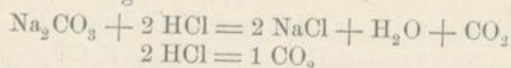
²⁾ Der Zusatz von Baryumchlorid ist nur dann nötig, wenn es sich um die Titration von freier Kohlensäure neben Alkalikarbonaten handelt, weil sonst freies Alkali entstehen würde:



³⁾ Bei Gegenwart von Magnesiumsalzen ist diese Methode nicht anwendbar.

Zur Zersetzung des normalen Karbonats waren daher

$T - (T_1 - t) = (T + t - T_1)$ *ccm* $\frac{1}{10}$ n. HCl nötig und da nach der Gleichung:



so zeigt 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. HCl = 0.0022 *g* CO₂ an.

Mithin ist die Karbonatkohlensäure

$$= (T + t - T_1) \cdot 0.0022 \text{ g}$$

Bemerkung: Man hat vorgeschlagen, die freie und Bikarbonatkohlensäure in Trink- und Mineralwässern auf titrimetrischem Wege zu bestimmen, und man erhält auch bei Trinkwässern nach den eben geschilderten Methoden wirklich brauchbare Resultate, bei Mineralwässern dagegen nicht, weil bei der Bestimmung der Gesamtalkalität (mit $\frac{1}{10}$ HCl und Methylorange) nicht nur die Bikarbonate, sondern auch die fast nie fehlenden Silicate und Borate mitbestimmt werden, wodurch unter Umständen sehr grobe Fehler entstehen können. Die Tarasper Luciusquelle¹⁾ enthält in Wirklichkeit 4.63 *g* Bikarbonatkohlensäure, während die Titration 5.24 *g* Bikarbonatkohlensäure pro Kilogramm ergab, also eine Differenz von 0.61‰ CO₂!

Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes der Luft nach Pettenkofer.

Prinzip: Man behandelt ein größeres gemessenes Luftvolum mit überschüssigem, titriertem Barytwasser, wodurch das Kohlendioxyd quantitativ unter Bildung von unlöslichem Baryunkarbonat absorbiert wird. Hierauf fügt man einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, läßt titrierte Salzsäure unter beständigem Umrühren bis zur Entfärbung zufließen und bestimmt dadurch den Überschuß des Barytwassers. Aus dem Reste desselben berechnet man das Kohlendioxyd.

Erfordernisse: 1. Eine durch Auswägen mit Wasser von 17.5° C geeichte Flasche von ca. 5 *l* Inhalt.

2. Titriertes Barytwasser und ebensolche Salzsäure, und zwar stellt man die Salzsäure so ein, daß 1 *ccm* = 0.25 *ccm* CO₂ bei 0° und 760 *mm* Druck anzeigen. Eine solche Säure erhält man leicht durch Verdünnen von 224.6 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure auf 1 *l*. Die Barytlösung bereitet man sich ungefähr in derselben Stärke.²⁾

¹⁾ 100 *g* Tarasper Wasser verbrauchten 119.07 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. HCl. Dem Alkaliborat und -Silicat entsprechen 13.76 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. HCl. Zieht man diese Menge von der Gesamtsäure ab, so bleibt 105.3 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. entsprechend der Bikarbonatkohlensäure = 105.3 · 0.0044 = 0.463 *g* CO₂‰ oder 4.63 *g* CO₂ pro Kilogramm.

²⁾ Da ist zu berücksichtigen, daß 1 *ccm* CO₂ 0.001977 *g* wiegt.

Ausführung: Man stellt die genau geeichte und trockene Flasche in den Raum, aus welchem die Luft entnommen werden soll, bläst mit einem Blasebalg, an dessen Mundstück ein Schlauch angebracht ist, mit ungefähr 100 Stößen die Luft in die Flasche und verschließt mit einer Kautschukkappe. Gleichzeitig beobachtet man die Temperatur des Raumes und den Stand des Barometers.

Nun läßt man aus einer Pipette 100 *ccm* des Barytwassers zufließen, setzt die Kautschukkappe wieder auf und schüttelt 15 Minuten lang das Barytwasser sanft in der Flasche hin und her, gießt die trübe Flüssigkeit rasch in einen trockenen Kolben, pipettiert davon 25 *ccm* heraus, fügt Phenolphthaleïn hinzu und titriert sehr langsam unter beständigem Umrühren mit der Salzsäure auf farblos. Hierzu seien *n ccm* nötig und für 100 *ccm* Barytwasser 4 · *n ccm* HCl. Gleichzeitig stellt man den Titer des Barytwassers mit der Salzsäure fest: 25 *ccm* Barytwasser verbrauchen *N ccm* Salzsäure, 100 *ccm* Barytwasser erfordern daher 4 · *N ccm* Salzsäure.

Berechnung: Der Inhalt der Flasche sei = *V ccm* bei *t°* C und *B mm* Druck. Durch Einführung von 100 *ccm* Barytwasser wurden 100 *ccm* Luft aus der Flasche verdrängt, mithin gelangten zur Analyse (*V — 100*) *ccm* Luft von *t°* und *B mm* Druck. Auf 0° und 760 *mm* reduziert erhält man:

$$V_0 = \frac{(V - 100) \cdot B \cdot 273}{760 (273 + t)}$$

100 *ccm* Barytwasser erforderten 4 *N ccm* HCl, 100 Barytwasser + *V₀ ccm* Luft erforderten 4 *n ccm* HCl. Somit erforderten *V₀ ccm* Luft 4 (*N — n*) *ccm* HCl und diese entsprechen: 4 (*N — n*) · 0·25 = (*N — n*) *ccm* CO₂ bei 0° und 760 *mm* Druck.

Der CO₂-Gehalt pro 1 *l* Luft beträgt daher:

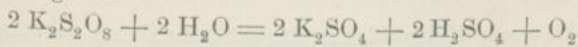
$$V_0 : (N - n) = 1000 : x$$

$$x = \frac{1000 \cdot (N - n)}{V_0} = \text{CO}_2 \text{ } \frac{0}{100}$$

Perschwefelsäure.

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge = $\frac{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}{20} = \frac{270 \cdot 34}{20} = 13 \cdot 517 \text{ g } \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Erhitzt man eine wässrige Lösung von Kalium-, Natrium- oder Baryumpersulfat längere Zeit zum Sieden, so zerfällt das Salz nach der Gleichung:



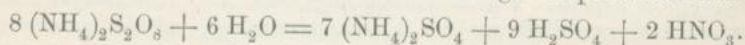
in neutrales Sulfat und freie Schwefelsäure, während Sauerstoff entweicht. Die gebildete Schwefelsäure läßt sich nun mit $\frac{1}{10}$ n KOH titrieren.

Ausführung: Ca. 0.25 g des Persulfats löst man in einem Erlenmeyerkolben von Jenenser Glas in ca. 200 *ccm* Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden und erhält 20 Minuten lang bei dieser Temperatur, läßt abkühlen, fügt Methylorange hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. KOH auf gelb, oder man fügt einen Überschuß $\frac{1}{10}$ n. KOH hinzu und titriert den Überschuß des letzteren mit $\frac{1}{10}$ n. Säure zurück.

Die Resultate stimmen genau mit den nach der Ferrosulfatmethode (vgl. S. 519) erhaltenen überein, vorausgesetzt, daß das Salz nicht mit Kaliumbisulfat verunreinigt ist.

Bemerkung: Der Gehalt des Ammoniumpersulfats an Perschwefelsäure läßt sich nicht nach dieser Methode bestimmen, weil sich beim Kochen der wässerigen Lösung des Salzes zwei Reaktionen abspielen. Die Hauptzersetzung verläuft ganz normal nach der Gleichung: $2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$.

Der Sauerstoff, der zum Teil in Form von Ozon entwickelt wird, oxydiert einen Teil des Stickstoffes zu Salpetersäure, so daß man außer Schwefelsäure noch wechselnde Mengen Salpetersäure erhält:



B. Oxydations- und Reduktionsmethoden.

Alle hieher gehörenden Methoden beruhen darauf, daß der zu analysierende Körper durch die Titersubstanz oxydiert oder reduziert wird. Als Maß für diese Vorgänge dient die abgegebene oder aufgenommene Sauerstoffmenge, und der Bequemlichkeit halber geben wir unseren Normallösungen eine solche Stärke, daß 1000 *ccm* da-

$$\text{von } \frac{\text{O}}{2} = 8 \text{ g Sauerstoff} = 1 \text{ G.-At. H entsprechen.}$$

Permanganatmethoden.

Dieselben gründen sich darauf, daß 2 G.-Mol. Kaliumpermanganat in saurer Lösung 5 G.-At. Sauerstoff = 10 G.-At. H abgeben: $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + 2\text{MnO} + 5\text{O} (= 10\text{H})$.

Man muß stets für einen Überschuß an Säure (Schwefelsäure) sorgen, um die entstandenen Oxyde in Sulfate zu verwandeln.

Die zur Herstellung einer normalen KMnO_4 -Lösung erforderliche Menge Kaliumpermanganat ergibt sich aus obiger Gleichung

$$\text{zu } \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.03}{5} = 31.606 \text{ g.}$$

Für die große Mehrzahl der Oxydationsanalysen verwendet man $\frac{1}{10}$, in selteneren Fällen $\frac{1}{2}$ n. Lösungen.

Die Darstellung der $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung ist auf Seite 79 beschrieben worden.