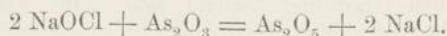


des Persulfats mit einem Überschuß an Titanochlorid und titriert den Überschuß desselben unter Einleiten von Kohlendioxyd mit Ferrichloridlösung zurück.

### Bestimmung der unterchlorigen Säure mittels arseniger Säure.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{As}_2\text{O}_3 = 3.545$  *g* Chlor.

Versetzt man die Lösung eines Hypochlorits mit arseniger Säure, so wird letztere zu Arsensäure oxydiert, während das Hypochlorit zu Chlorid reduziert wird:



Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß ein herausgenommener Tropfen der Lösung, auf Jodkaliumstärkepapier gebracht, keine Bläuung mehr erzeugt.

Nach dieser Methode werden Alkalihypochlorite und Chlorkalk analysiert, und zwar sind die Resultate zuverlässiger, als bei der auf Seite 515 beschriebenen jodometrischen Methode, weil die Anwesenheit von Chloraten das Resultat in keiner Weise beeinträchtigt, was bei der jodometrischen Methode der Fall ist.

## C. Fällungsanalysen.

### 1. Bestimmung des Silbers nach Gay Lussac.

Diese äußerst genaue Methode, welche hauptsächlich für das Probieren von Silberlegierungen eine sehr verbreitete Anwendung findet, beruht auf der Fällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung als Chlorsilber. Als Fällungsflüssigkeit wendet man eine Kochsalzlösung an.

#### Erfordernisse.

1. Eine empirische Normal Kochsalzlösung. 1000 *ccm* der Lösung sollen genau 5 *g* Silber entsprechen und sollten daher genau eine dieser Menge äquivalente Kochsalzmenge, also 2.710 *g*, gelöst enthalten. Es ist aber praktischer, wie wir weiter unten sehen werden, die Kochsalzlösung etwas schwächer herzustellen, so etwa, daß 1001 *ccm* 5 *g* Silber entsprechen. Man löst daher 2.700 *g* chemisch reines Kochsalz zu einem Liter in destilliertem Wasser auf.

2. Eine Zehntelkochsalzlösung. 100 *ccm* der obigen Lösung werden mit destilliertem Wasser auf 1 *l* verdünnt.

Beide Kochsalzlösungen stellt man in Laboratorien, in denen häufig Silberbestimmungen vorgenommen werden, in größerer Menge dar und bewahrt sie in Standflaschen, ähnlich wie sie in Fig. 78, Seite 433, abgebildet sind, auf. Die Standflasche mit der Normal-

lösung steht mit einer 100 *ccm* Pipette, die der Zehntelkochsalzlösung mit einer Bürette in Verbindung.

Die Titerstellung der Kochsalzlösung. Man wägt genau 0.5 *g* Feinsilber<sup>1)</sup> ( $= \frac{1000}{1000}$ ) ab, bringt dieses in eine 200 *ccm* Flasche mit gut eingeriebenem, spitz zulaufendem Glasstöpsel, und löst in 10 *ccm* chlorfreier Salpetersäure von spez. Gew. 1.2. Die Auflösung wird befördert durch Erhitzen im Sandbade. Hat sich das Silber gelöst, so erhitzt man zum Sieden, um die gebildete salpetrige Säure zu zerstören. Die in der Flasche sich ansammelnden braunen Dämpfe entfernt man durch Hineinblasen mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre. Sobald sich keine braunen Dämpfe mehr bilden (was die völlige Zerstörung der salpetrigen Säure anzeigt), entfernt man die Flasche von dem Sandbade und läßt erkalten. Jetzt setzt man genau 100 *ccm* der Normalkochsalzlösung hinzu, setzt den Stöpsel auf und schüttelt kräftig, bis sich das Chlorsilber zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint.

Da die Normalkochsalzlösung etwas zu schwach bereitet wurde, so ist die Ausfällung des Silbers nicht ganz vollständig und wird mit Zehntelkochsalzlösung beendet. Zu diesem Zwecke läßt man aus der mit der Zehntelkochsalzlösung gefüllten Bürette, längs der Wandung der Flasche,  $\frac{1}{2}$  *ccm* auf die Oberfläche der Flüssigkeit fließen, wobei eine deutliche Wolke von Chlorsilber entstehen muß. Man schüttelt die Flüssigkeit wieder, fügt, nachdem sie klar geworden ist, abermals  $\frac{1}{2}$  *ccm* der Zehntelkochsalzlösung hinzu und beobachtet, ob an der Oberfläche wiederum eine Wolke von Chlorsilber entsteht. Entsteht eine solche, so fügt man nach dem Schütteln und Klarwerden der Flüssigkeit abermals  $\frac{1}{2}$  *ccm* der Zehntellösung hinzu, bis schließlich keine Fällung von Chlorsilber mehr entsteht. Das letzte  $\frac{1}{2}$  *ccm* wird nicht mitgerechnet.

Beispiel: 0.5 *g* ( $= 1000$ ) Feinsilber erforderten zur Ausfällung 100 *ccm* Normalkochsalzlösung + 1 *ccm* Zehntelkochsalzlösung, d. h. 100.1 *ccm* Normalkochsalzlösung entsprechen 1000 Silber;<sup>2)</sup> dies ist der Titer der Lösung.

Ausführung der Silberbestimmung. Um ganz genaue Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, eine Menge der Legierung zur Analyse zu verwenden, die fast ebensoviel Silber enthält, als zur Titerstellung verwendet wurde, also 0.5 *g*. Es muß daher stets

<sup>1)</sup> Feinsilber kann von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. in Blechform bezogen werden. Um genau 0.5 *g* Silber abzuwägen, schneidet man mittels einer Blechschere ein Stück von etwas über 0.5 *g* ab und bringt es durch sorgfältiges Abfeilen der Kanten genau auf 0.5 *g*.

<sup>2)</sup> Um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, bezeichnet der Probierer den Gewichtsstein von 0.5 *g* mit 1000, den von 0.25 *g* 500, den von 0.1 *g* mit 200 etc.

durch einen Vorversuch der ungefähre Silbergehalt ermittelt werden, woraus sich die abzuwägende Menge der Legierung berechnen läßt. Die Ermittlung des ungefähren Silbergehaltes kann durch Kupellation oder maßanalytisch nach der unten angegebenen Methode von Volhard geschehen.

Beispiel: Man habe durch Kupellation gefunden, daß die zu untersuchende Legierung  $\frac{800}{1000}$  Feinsilber enthält; es muß also für die Titration eine Menge der Legierung abgewogen werden, die 0·5 g Silber enthält; wir haben daher:

$$1 : 0\cdot8 = x : 0\cdot5$$

$$x = 0\cdot625 \text{ g.}$$

Wir wägen daher 0·625 g (= 1250)<sup>1)</sup> der Legierung ab und verfahren genau so, wie bei der Titerstellung.

1250 Legierung erforderten zur Ausfällung des Silbers: 100 ccm Normalkochsalzlösung + 3 ccm Zehntellösung, d. h. das in 1250 Teilen Legierung enthaltene Silber wurde durch 100·3 ccm Normalkochsalzlösung gefällt. Da nun nach der Titerstellung 100·1 ccm Normalkochsalzlösung 1000 Teile Silber anzeigen, so haben wir:

$$100\cdot1 : 1000 = 100\cdot3 : x$$

$$x = \frac{1000 \cdot 100\cdot3}{100\cdot1} = 1002\cdot0 \text{ Teile Silber}$$

in 1250 Teilen Legierung, folglich enthalten 1000 Teile der Legierung:

$$1250 : 1002\cdot0 = 1000 : x$$

$$x = 801\cdot6 \text{ Teile Feinsilber}$$

Diese Verfahrensweise nennt man die französische, im Gegensatz zu der deutschen oder holländischen Methode, nach welcher man stets 0·5 g (= 1000) der Legierung abwägt und das an 1000 fehlende Silber hinzufügt. Nach letzterer Methode hat man wohl eine Wägung mehr auszuführen, dafür aber eine einfachere Rechnung.

Beispiel: Eine Legierung ergibt durch Kupellation einen Silbergehalt von  $\frac{800}{1000}$ . Um die Silbermenge auf 1000 zu ergänzen, muß man noch 200 Feinsilber hinzufügen. Wir wägen daher 0·5 g der Legierung und 0·1 g Feinsilber (= 200) ab, lösen in Salpetersäure und titrieren mit Kochsalzlösung.

Man habe zur Titration 100·25 ccm Normalkochsalzlösung . . . . . = 1002·5 ccm  
Zehntelnormalkochsalzlösung verbraucht und zur  
Titration von 1000 Feinsilber (= 0·5 g) . . . 1001·0 ccm  
Differenz = 1·5 ccm

<sup>1)</sup> Da 0·5 g = 1000, so ist:

$$0\cdot5 : 1000 = 0\cdot625 : x$$

$$x = 1250$$



Umrühren, zur Flüssigkeit fließen, bis eine bleibende Rosafärbung auftritt.

### Bestimmung des Silbergehaltes einer Silberlegierung.

Man löst ca. 0.5 g der blank geputzten Legierung in Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 auf, kocht bis zur Zerstörung der salpetrigen Säure, verdünnt mit kaltem Wasser auf ca. 50 ccm, fügt 1—2 ccm Eisenammoniumalaun hinzu und verfährt genau wie bei der Titerstellung. Die Anwesenheit von Metallen, deren Salze farblos sind, beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nicht. Nur Quecksilbersalze dürfen nicht zugegen sein, weil die Quecksilberhodonate unlöslich sind. Auch bei Gegenwart von Metallen, deren Salze gefärbt sind, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, leidet die Silberbestimmung nach dieser Methode nicht, vorausgesetzt, daß der Kupfergehalt der Legierung 60% nicht übersteigt. Aber auch in kupferreichen Legierungen läßt sich das Silber wie folgt bestimmen: Man fällt dasselbe mit einem geringen Überschusse von Alkalirhodanat, filtriert, wäscht vollständig mit Wasser aus, stellt den Trichter auf einen Erlenmeyerkolben, durchsticht das Filter, spült den Inhalt mit konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.4) in den Kolben und erhitzt  $\frac{3}{4}$  Stunde zum leichten Sieden. Da die gebildete Schwefelsäure die Titration des Silbers etwas beeinträchtigt, so fügt man der Lösung, nach Verdünnung mit Wasser auf ca. 100 ccm, tropfenweise eine konzentrierte Baryumnitratlösung zu, bis zur vollständigen Fällung der Schwefelsäure, und titriert nun das Silber, ohne das Baryumsulfat abzufiltrieren, wie oben angegeben.

Bemerkung: Die nach der Methode von Volhard erhaltenen Resultate fallen stets etwas, um etwa 0.4%, zu hoch aus. Die Methode eignet sich daher nicht zum Probieren von Silberlegierungen.

Als Beleg hierfür diene folgendes. Schweizerische Zweifrankstücke wurden von Osann in diesem Laboratorium auf das Genaueste auf ihren Silbergehalt geprüft, und zwar sowohl nach der Gay-Lussacschen, als auch nach der Volhardschen und nach der Kupellationsmethode.

Die Legierung enthält in tausend Teilen nach

Gay-Lusac Mittel von 113 Versuchen	Kupellation Mittel von 59 Versuchen	Volhard <sup>1)</sup> Mittel von 182 Versuchen
835.6	834.9	839.2

<sup>1)</sup> Hervorheben möchte ich, daß die drei Parallelbestimmungen stets mit derselben Münze vorgenommen wurden.

Ich will noch erwähnen, daß bei der Ausführung der Silberbestimmung nach der Volhardschen Methode genau so wie bei der Gay-Lussacschen Methode (vgl. S. 531) geschildert, verfahren wurde, d. h. man ging stets von 1000 Teilen Silber aus, fällte die Hauptmenge des Silbers mit 100 *ccm* empirisch-normaler Rhodankaliumlösung und beendete die Titration mit der Zehntel-Normalrhodankaliumlösung.

Der Verbrauch an Rhodankalium ist stets zu groß. Es scheint, nach den Versuchen von C. Hoitsema,<sup>1)</sup> daß das frisch gefällte Silberhodanat die Fähigkeit besitzt, erhebliche Mengen Kaliumrhodanat zu absorbieren.

### 3. Bestimmung des Chlors.

#### a) Nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  Cl. = 3.545 g Chlor.

Man versetzt die Lösung des Chlorids mit einem Überschuß an  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung und titriert den Überschuß des Silbers, nach Zusatz von Eisenammoniumalaun und Salpetersäure, mit Rhodankaliumlösung zurück. Aus dem Verbrauche des Silbers berechnet sich das Chlor.

#### b) Nach Fr. Mohr.

Versetzt man die neutrale Lösung eines Alkali- oder Erdalkalichlorids mit einigen Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung<sup>2)</sup> und läßt dann Silberlösung zuffießen, so entsteht an der Einfallsstelle eine rote Fällung von Silberchromat, die beim Umrühren sofort verschwindet, weil sich das Silberchromat mit dem Alkalichlorid zu Silberchlorid und Alkaliechromat umsetzt:



Ist aber alles Chlor in Chlorsilber übergeführt, so erzeugt der nächste Tropfen Silberlösung eine bleibende rötliche Färbung der Flüssigkeit. Für geringe Chlormengen in konzentrierter Lösung liefert diese Methode sehr scharfe Resultate. Ist dagegen die zu titrierende Flüssigkeitsmenge sehr groß, so sind die Resultate nicht sehr scharf. In allen Fällen muß man durch einen blinden Versuch ermitteln, wieviel von der Silberlösung erforderlich ist, um die rote Nuance zu erzeugen und die so gefundene Menge von der eigentlichen Probe in Abzug bringen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1904), S. 647.

<sup>2)</sup> Lunge empfiehlt Natriumarseniat als Indikator zu verwenden, was sehr zu empfehlen ist, da der Umschlag von farblos in braun sehr leicht wahrgenommen wird.

#### 4. Bestimmung des Broms.

##### a) Nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  Br. = 7.996 g Brom.

Man verfährt genau so wie bei der Bestimmung des Chlors.

##### b) Nach Fr. Mohr.

Man verfährt genau so wie bei der Bestimmung des Chlors.

#### 5. Bestimmung des Jods nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  J = 12.697 g Jod.

Erzeugt man in der Lösung eines Jodids durch Zusatz von Silbernitrat Silberjodid, so umhüllt das letztere stets eine meßbare Menge des löslichen Jodids oder des Silbernitrats, so daß man die Titration nicht ohne weiteres wie bei Chlor und Brom ausführen kann.

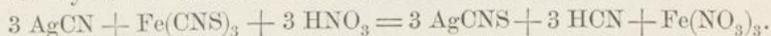
Dagegen erhält man nach Volhard ganz genaue Resultate, wie folgt. Man bringt die Lösung des Jodids in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, verdünnt auf 200–300 *ccm* und fügt unter heftigem Umschütteln Silberlösung hinzu, bis der gelbe Niederschlag sich zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. So lange die Lösung milchig trüb erscheint, ist die Fällung des Jods nicht vollendet. Nun fügt man noch ein wenig Silbernitrat hinzu und schüttelt wieder, um eventuell mitgerissenes Jodid zu zersetzen. Dann erst setzt man Eisenammonalaun<sup>1)</sup> hinzu, titriert das überschüssige Silber mit Rhodankalium zurück und berechnet das Jod aus dem Verbrache an Silber.

#### 6. Bestimmung des Cyans.

##### a) Nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  CN = 2.601 g CN.

Versetzt man eine Cyankaliumlösung mit einem Überschusse an Silberlösung und versucht dann das nicht verbrauchte Silber mittels Rhodankalium und Anwendung von Ferrisalz als Indikator zurückzutitrieren, so wird man keinen deutlichen Endpunkt erhalten, weil das Cyansilber zersetzend auf das Ferrirhodanid wirkt:



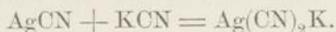
<sup>1)</sup> Vor der völligen Ausfällung des Jods als Jodsilber darf das Ferrisalz der Lösung nicht zugesetzt werden, weil dieses in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod oxydierend auf den Jodwasserstoff wirkt. Das Jodsilber aber ist ohne Wirkung auf Ferrisalze.

Die rote Farbe wird immer nach einigem Umrühren verschwinden. Versetzt man die neutrale Cyanidlösung mit einem Überschusse an Silberlösung, säuert mit Salpetersäure schwach an, füllt in einem Meßkolben von passender Größe mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter, so kann man in einem gemessenen Teile des Filtrats den Überschuß des Silbers mit Rhodankalium zurücktitrieren.

**b) Nach Liebig.<sup>1)</sup>**

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{5}$  CN = 5·202 g CN.

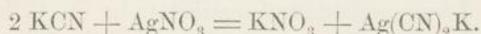
Versetzt man eine neutrale oder alkalische Alkalicyanidlösung tropfenweise mit Silbernitratlösung, so entsteht an der Einfallsstelle eine weiße Fällung von Cyansilber, die beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet, indem das Cyansilber sich in dem überschüssig vorhandenen Alkalicyanid unter Bildung von Kaliumsilbercyanid löst:



Sobald alles Cyan in das Silberkaliumcyanid umgewandelt ist, erzeugt der nächste Tropfen der Silberlösung eine bleibende Trübung:



Die Gesamtreaktion ist daher:



1 Ag zeigt daher 2 CN an und der Endpunkt der Reaktion wird durch die erste bleibende Trübung angezeigt. Zur Ausführung der Titration bringt man die Alkalicyanidlösung in ein Becherglas, fügt etwas Kalilauge hinzu und verdünnt auf ca. 100 *ccm*. Man stellt das Glas auf ein Stück schwarzes Glanzpapier und titriert unter beständigem Umrühren bis zur bleibenden Trübung.

Handelt es sich um die Titration von freier Blausäure, so übersättigt man die Lösung mit Kalilauge und verfährt wie oben angegeben.

**Bestimmung von Chlor neben Cyan.**

Zunächst ermittelt man nach Liebig den Cyangehalt, fügt dann genügend Silberlösung hinzu, um alles Cyan und Chlor in Silbersalz zu verwandeln, säuert mit Salpetersäure an, verdünnt mit Wasser in einem Meßkolben von passender Größe auf ein bestimmtes Volumen, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert in einem aliquoten Teile des Filtrats den Überschuß des Silbers mit Rhodankalium,

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 77, S. 102.

nach Volhard zurück. Die Berechnung des Cyans und Chlors ergibt sich aus folgendem Beispiel:

10 *ccm* Lösung verbrauchten, um das Cyan nach Liebig zu titrieren,  $t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung. Hierauf wurde ein Überschuß  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung zugesetzt (es seien im ganzen  $T$  *ccm* Silberlösung zugesetzt worden), mit Salpetersäure angesäuert, die Lösung auf 200 *ccm* verdünnt, <sup>1)</sup> durch ein trockenes Filter filtriert und in 100 *ccm* des Filtrats der Überschuß des Silbers mit  $t_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Rhodankaliumlösung zurückgemessen. Cyan ist demnach vorhanden:  $t \cdot 0.005202$  g, und Chlor ist vorhanden  $[T - 2(t + t_1)] \cdot 0.003545$  g.

### 7. Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  HCNS = 5.9078 g HCNS.

Es ist dies die umgekehrte Silberbestimmung (vgl. S. 534). Man versetzt die Lösung mit einem Überschuß an  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung, säuert mit Salpetersäure an, fügt Eisenammoniumalaun hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Rhodankaliumlösung den Überschuß des Silbers zurück.

### Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure neben Cyanwasserstoffsäure.

Man versetzt die Lösung mit wenig Kalilauge, verdünnt auf ca. 100 *ccm* und titriert das Cyan nach Liebig (S. 538). Hierauf fügt man einen Überschuß an Silberlösung hinzu, säuert mit Salpetersäure an, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert in einem aliquoten Teile des Filtrats den Überschuß des Silbers mit Rhodankalium nach Volhard zurück.

### Bestimmung von Chlor-, Cyan- und Rhodanwasserstoff nebeneinander.

Man bestimmt in einer Probe das Cyan nach Liebig. Eine zweite Probe versetzt man mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung, säuert mit Salpetersäure an, filtriert, wäscht den Niederschlag mit Wasser und bestimmt den Überschuß des Silbers im Filtrat nach Volhard. Der gewaschene Niederschlag wird nun, nach Durchstechung des Filters, mit konzentrierter Salpetersäure in einen Kolben gespült und  $\frac{3}{4}$  Stunden gekocht. Hierbei geht das Rhodan- und Cyansilber in Lösung, während das Chlorsilber ungelöst bleibt. Nun

<sup>1)</sup> Diese Operation nimmt man in einem Meßkolben vor. Nach dem Ansäuern der Lösung füllt man den Kolben bis zur Marke mit Wasser, mischt und filtriert.

verdünnt man die Lösung auf ca. 100 *ccm*, fügt Baryumnitrat in genügender Menge hinzu, um die Schwefelsäure zu fällen, und titriert das Cyan- und Rhodansilber, ohne das Chlorsilber und Baryumsulfat abzufiltrieren, mit  $\frac{1}{10}$  n. Rhodankalium, nach Volhard.

Die Berechnung ergibt sich wie folgt:

Es seien *t ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung zur Titrierung des Cyans in alkalischer Lösung verbraucht worden und zur Fällung derselben Cyanmenge in saurer Lösung würden 2 *t ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung erforderlich sein.

Es seien *T ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung zur Fällung des Chlors + Cyan + Rhodans in saurer Lösung verwendet worden.

Es seien *t<sub>1</sub> ccm*  $\frac{1}{10}$  n. KCNS-Lösung verbraucht worden, um Cyan- + Rhodansilber zu fällen.

So ist:

$$\text{Cyan} = t \cdot 0.005202 \text{ g CN.}$$

$$\text{Rhodan} = (t_1 - 2t) \cdot 0.00581 \text{ g CNS.}$$

$$\text{Chlor} = (T - t_1) \cdot 0.003545 \text{ g Cl.}$$

#### Bestimmung der Schwefelsäure nach Raschig.\*<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. NaOH} = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{20} = \frac{98.076}{20} = 4.9038 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Diese, aus der Wolf Müllerschen<sup>2)</sup> hervorgegangene Methode beruht auf den folgenden Tatsachen:

1. Auf der sehr geringen Löslichkeit des Benzidinsulfats  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und

2. Auf dem Umstand, daß Benzidin als schwache Base, mit den starken Säuren Salze bildet, die in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch in freie Säure und gegen Phenolphthalein neutral reagierendes Benzidin zersetzt werden. So zerfällt z. B. das Benzidinchlorhydrat nach der Gleichung

$\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2, 2 \text{ HCl} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{ HCl} + \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2, (\text{HOH})_2$   
in Salzsäure und Benzidinhydrat, das als sehr schwache Base weiter in Wasser und Benzidin zerfällt:

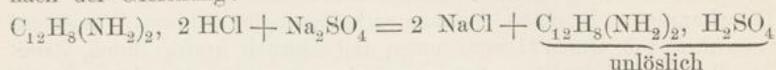


Eine wässrige Lösung von Benzidinchlorhydrat verhält sich daher wie eine Lösung von Salzsäure und Benzidin, und da letzteres gegen Phenolphthalein sich neutral verhält, so läßt sich die Gesamtmenge der Salzsäure, unter Anwendung dieses Indikators, glatt mit Säure titrieren.

<sup>1)</sup> F. Raschig, Zeitschr. f. angew. Ch. 1903, S. 617 u. 818.

<sup>2)</sup> Wolf Müller, B. B. 35 (1902), S. 1587 und Wolf Müller & Dürkes, Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 477.

Versetzt man nun eine Lösung von Benzidinchlorhydrat von bekanntem Titer<sup>1)</sup> mit einem neutralen Alkalisulfat, so bildet sich nach der Gleichung:



unter Abscheidung von Benzidinsulfat, Natriumchlorid; d. h. es verschwindet eine der Schwefelsäure äquivalente Menge Salzsäure, und diese mißt Wolf Müller nach dem Abfiltrieren des Niederschlages, indem er die übriggebliebene Säure titriert und von der anfangs vorhandenen abzieht.

Bei den Sulfaten der schweren Metalle, muß man diese vor der Titrierung der übriggebliebenen Säure entfernen. Raschig nun erspart sich dadurch diese Mühe, daß er das Benzidinsulfat abfiltriert, wäscht, in Wasser suspendiert und bei 50° direkt mit  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge titriert.

Das zur Fällung der Schwefelsäure dienende Reagenz wird nach Raschig wie folgt bereitet: 40 g Benzidin werden mit 40 ccm Wasser gut verrieben; den Brei spült man mit ca.  $\frac{3}{4}$  l Wasser in einen Literkolben, fügt 50 ccm konzentrierte Salzsäure (d = 1.19) hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelt um. In kurzer Zeit löst sich alles zu einer braunen Flüssigkeit, die, wenn nötig, filtriert wird. Durch Verdünnen dieser Lösung auf das Zwanzigfache erhält man das Reagenz zur Fällung der Schwefelsäure.

#### Ausführung:

Man läßt die neutrale oder ganz schwach saure Sulfatlösung zu der Benzidinlösung in der Kälte unter Umschütteln fließen, und zwar wendet man zur Fällung von je 0.1 g Schwefelsäure 150 ccm der verdünnten Benzidinchlorhydratlösung an. Sofort scheidet sich das Benzidinsulfat als kristallinischer Niederschlag aus, der nach 5 Minuten wie folgt filtriert wird.

In einen Trichter von 200 ccm Inhalt, der im Gummistopfen einer Saugflasche sitzt, legt man eine Wittsche perforierte Porzellanplatte von 40 mm oberem, und 35 mm unterem Durchmesser. Auf diese Platte kommen zwei feuchte Papierfilter von 46 mm Durchmesser; und während man das Papier mit der Saugpumpe glatt ansaugt, drückt man ringsherum den vorstehenden Rand von 3 mm Breite mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem Wulst zusammen. Durch dieses Filter gießt man die überstehende Flüssigkeit, spült dann den Niederschlag mit der Mutterlauge auf das Filter und saugt die Mutterlauge soweit als möglich ab; nun wäscht man mit 10—15 ccm

<sup>1)</sup> Eine klare Lösung von Benzidinchlorhydrat in Wasser kann, wegen der Abspaltung von unlöslichem Benzidin, nicht erhalten werden; man fügt daher etwas Salzsäure hinzu, bis zum Klarwerden der Lösung.

Wasser, die man in kleinen Portionen aufgießt und jedesmal möglichst vollständig absaugt.

Hierauf bringt man den Niederschlag samt Filter, aber ohne Porzellanplatte, in einen Erlenmeyerkolben, gibt 50 *ccm* Wasser zu, verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig durch, damit das Papier vollständig zerfasert und das Benzidinsulfat fein verteilt wird. Nun entfernt man den Stopfen, spült ihn und den Kolbenhals ab, fügt 1 Tropfen Phenolphthalein hinzu, erwärmt auf ca. 50° und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge. Sobald bleibende Rötung eintritt, erhitzt man zum Sieden, um ganz sicher zu sein, daß nicht etwa noch kleine Teilchen von Benzidinsulfat unzersetzt vorhanden sind, und titriert, wenn Entfärbung eintritt, mit Natronlauge weiter.

Bemerkung. Nach dieser Methode kann man die freie und gebundene Schwefelsäure genau bestimmen, vorausgesetzt, daß kein Ferrieisen zugegen ist. Ferrisulfat wird von Benzidinsulfat okkludiert, was eine genaue Titrierung unmöglich macht. Da nun Ferroeisen ohne Belang ist, so reduziert Raschig etwa vorhandenes Ferrieisen mittels Hydrazinchlorhydrat und führt dann die Fällung und Titrierung wie oben angegeben aus. Für genaue Details verweise ich auf Raschigs Originalabhandlung.

#### 8. Bestimmung der Schwefelsäure nach Andrews. <sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{30} = \frac{98.076}{30} = 3.2692 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Man versetzt die Lösung des Sulfats mit einer salzsauren Lösung von Baryumchromat im Überschusse, wobei Baryumsulfat fällt, während eine, der vorhandenen Schwefelsäure äquivalente Menge Chromsäure in Freiheit gesetzt wird. Neutralisiert man hierauf die Lösung mit Ammoniak oder Kalziumkarbonat, so fällt das überschüssige Baryumchromat aus, welches mit dem Baryumsulfat abfiltriert wird. In dem Filtrat bestimmt man die von der Schwefelsäure freigesetzte Chromsäure auf jodometrischem Wege, indem man mit Salzsäure ansäuert, Jodkalium hinzufügt und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Das zu dieser Methode zu verwendende Baryumchromat muß frei von löslichen Chromaten sein und darf weder lösliche Baryumsalze noch Baryumkarbonat enthalten; ein Gehalt an Baryumsulfat ist ohne Belang.

Am besten stellt man das Baryumchromat selbst dar durch Fällen von Baryumchlorid mit Kaliumchromat bei Siedehitze. Das so erhaltene Salz wird zuerst mit essigsäurehaltigem kochenden

<sup>1)</sup> Amer. Ch. Journ. 2, S. 567.

Wasser und hierauf mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Die zur Fällung der Schwefelsäure dienende salzsaure Baryumchromatlösung erhält man durch Lösen von 2—4 g des trockenen Salzes in 1 l Normalsalzsäure.

**Ausführung der Bestimmung:**

Die Lösung des Sulfats, welche höchstens 2% SO<sub>3</sub> enthalten darf, wird, falls sie sauer reagiert, mit Kalilauge annähernd neutralisiert, bei Siedehitze mit überschüssiger salzsaurer Baryumchromatlösung gefällt und 1 Minute im Sieden erhalten. Waren ursprünglich Karbonate in der Lösung vorhanden, so setzt man das Kochen 5 Minuten lang fort. Das gefällte Baryumsulfat reißt stets etwas Baryumchromat mit nieder und erscheint deshalb gelb gefärbt.

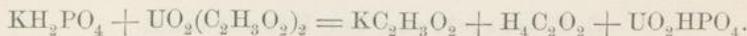
Nun trägt man in die siedende Flüssigkeit alkalikarbonatfreies Kalziumkarbonat in kleinen Mengen ein, bis keine weitere Kohlendioxidentwicklung mehr konstatiert werden kann, filtriert die noch heiße Flüssigkeit und wäscht mit möglichst wenig heißem Wasser.

Nach dem Erkalten fügt man genügend Jodkalium und für je 100 ccm Flüssigkeit 5 ccm rauchende Salzsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod nach Seite 499.

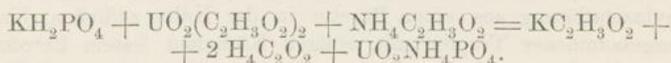
**Bemerkung:** Bei Anwesenheit von Eisen, Nickel oder Zinksalzen darf die Neutralisation der sauren Lösung nicht mit Kalziumkarbonat geschehen, weil Ferri-, Nickel- und Zinksalze, mit einem löslichen Chromat und Kalziumkarbonat gekocht, unlösliche basische Chromate bilden, so daß man im Filtrat zu wenig Chromsäure und daher zu wenig Schwefelsäure finden würde. Die Neutralisation wird in diesem Falle mit Ammoniak vorgenommen, und zwar setzt man einen deutlichen Überschuß an Ammoniak zu, kocht, bis dieser Überschuß fast ganz vertrieben ist, und filtriert erst dann.

**9. Bestimmung der Phosphorsäure nach Pineus.**

**Prinzip.** Versetzt man eine neutrale oder schwach essigsäure Phosphatlösung mit Uranylacetat, so fällt ein grünlichweißer Niederschlag von Uranylphosphat aus:



Sind gleichzeitig Ammonsalze zugegen, so geht noch Ammonium in den Niederschlag hinein.



Die vollständige Ausfällung erkennt man durch Tüpfeln mit Ferrocyankalium. Sobald alle Phosphorsäure gefällt ist und die Lösung eine Spur überschüssiger Uranylacetatlösung enthält, erzeugt

Ferrocyankalium in einem herausgenommenen Tropfen der Lösung eine braune Färbung.

Zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure als Uranylammoniumphosphat ist es notwendig, die Titrierung bei Siedehitze vorzunehmen. Da aber Kalziumphosphatlösungen sich beim Kochen unter Abscheidung von sekundärem Kalziumphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ) trüben, so fällt man den größten Teil der Phosphorsäure in der Kälte, erhitzt dann zum Sieden und beendet die Titration in der Hitze, was ohne nennenswerten Fehler geschehen kann.

#### Erfordernisse.

1. Kaliumphosphatlösung erhält man, indem man 19.18 g (entsprechend 10 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) des in reinem Zustand im Handel erhältlichen Monokaliumphosphats ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) zu 1 l löst.

Man überzeugt sich stets von der Richtigkeit der Lösung, einmal durch Eindampfen von 50 ccm derselben in einem geräumigen Platintiegel und Glühen des erhaltenen Rückstands über der vollen Flamme des Bunsenbrenners, dann durch Fällen der Phosphorsäure in einer anderen Probe von 50 ccm als Magnesiumammoniumphosphat und Wägen des Magnesiumpyrophosphats.

50 ccm der Lösung, entsprechend 0.5 g  $\text{P}_2\text{O}_5$   
liefern 0.8320 g  $\text{KPO}_3$   
und 0.7842 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### 2. Kalziumphosphatlösung.

Man löst 5.463 g  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , entsprechend 2.5 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , in möglichst wenig Salpetersäure, löst in Wasser zu 1 l und prüft die Lösung auf Richtigkeit durch Fällen der Phosphorsäure nach Woys Molybdänmethode (vgl. Seite 330).

3. Uranylazetatlösung. Man löst ca. 35 g Uranylacetat zum Liter.

4. Ammonazetatlösung. 100 g reines Ammonazetat und 100 ccm Essigsäure vom spezifischen Gewicht 1.04 werden in Wasser zu 1 l gelöst.

5. Ferrocyankalium. Man wendet das Salz in Pulverform an. Ausführung der Bestimmung.

#### a) Titerstellung der Uranlösung.

50 ccm der Kaliumphosphat- oder Kalziumphosphatlösung versetzt man mit 10 ccm der Ammonazetatlösung und läßt von der Uranylazetatlösung aus einer Bürette in der Kälte zufließen, bis ein herausgenommener Tropfen mit einigen Körnchen festem Ferrocyankalium eine braune Färbung zeigt. Dann erhitzt man zum Sieden. Ein nunmehr herausgenommener Tropfen reagiert nicht mehr mit Ferrocyankalium; man läßt daher von neuem Uranlösung zufließen, bis dies der Fall ist.

Werden zur Fällung der in 50 *ccm* Kaliumphosphatlösung enthaltenen Phosphorsäure (0.5 *g*  $P_2O_5$ ) *T ccm* Uranlösung verbraucht, so ist der Trichter der letzteren =  $\frac{0.5}{T}$ .

Zur Titrierung von Alkaliphosphaten stellt man den Titer der Uranlösung mit der Kaliumphosphatlösung ein, zur Titrierung von Kalziumphosphat mit der Kalziumphosphatlösung.

b) Bestimmung der Phosphorsäure in Alkaliphosphaten.

Man gibt der zu analysierenden Lösung ungefähr dieselbe Stärke an Phosphorsäure wie der zur Titerstellung verwendeten Kaliumphosphatlösung und verfährt dann genau wie oben angegeben. Titrierungen von Phosphatlösungen verschiedener Konzentration geben verschiedene Resultate.

c) Bestimmung der Phosphorsäure im Kalziumphosphat.

Man löst eine abgewogene Probe des Kalziumphosphats in verdünnter Salpetersäure, versetzt die Lösung mit Ammoniak bis zur bleibenden Fällung, die man durch Zusatz von wenig Essigsäure wieder in Lösung bringt, fügt dann 10 *ccm* Ammonacetat hinzu und titriert mit auf Kaliumphosphat eingestellter Uranlösung.

Bemerkung. Bei Gegenwart von Eisen oder Aluminium liefert diese Methode keine genauen Resultate, weil die Phosphate dieser Metalle in Essigsäure unlöslich sind. Man filtriert in einem solchen Falle die trübe essigsäure Lösung und bestimmt die Phosphorsäure im Filtrat durch Titration mit der Uranlösung. Den Niederschlag, bestehend aus Aluminium- und Eisenphosphat, wägt man nach dem Glühen und bringt die Hälfte des Gewichtes als  $P_2O_5$  in Rechnung, wenn die Menge desselben geringer als 0.01 *g* ist; andernfalls muß man die Phosphorsäure darin nach der Molybdatmethode bestimmen. In allen diesen Fällen verzichtet man besser auf die volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure überhaupt und wendet die Woysche Molybdatmethode an.