

## II. Teil.

# Maßanalyse, Volumetrie oder Titriranalyse.

Wir führen eine quantitative Analyse auf gravimetrischem Wege aus, indem wir zu der Lösung der zu analysierenden Substanz ein Reagenz von unbekannter oder wenigstens nur annähernd bekannter Stärke hinzufügen und das Reaktionsprodukt von der Lösung trennen und wägen. Im Gegensatze hiezu wird eine quantitative Analyse auf volumetrischem Wege ausgeführt, indem wir die gewünschte Reaktion mittels einer gemessenen Menge eines Reagenz von genau bekannter Stärke (Titer) hervorrufen und daraus die Menge des fraglichen Körpers berechnen (vgl. S. 2). Wir bedürfen zu derartigen Analysen genau eingeteilter Meßgefäße, die wir hier kurz schildern wollen.

### Meßgefäße.

1. **Büretten** sind in Kubikzentimeter eingeteilte Röhren, welche unten, wie in Fig. 72 ersichtlich, entweder mit einem Glashahn oder mit Gummischlauch und eingeschobenem Glasstabe (*h*) verschlossen sind (links in der Figur). Die Handhabung dieses einfachen und sicheren Verschlusses, der von Bunsen herrührt, ist so: Man faßt den Schlauch dort, wo der Glasstab sich befindet, zwischen Daumen und Zeigefinger und erzeugt durch leises Drücken einen seitlichen Kanal, durch welchen die Flüssigkeit neben dem Glasstabe ausfließen kann. Statt des Glasstabverschlusses wendet man häufig einen gewöhnlichen Quetschhahn an.<sup>1)</sup>

Außer den abgebildeten Büretten befinden sich unzählige andere im Gebrauche, deren Schilderung ich hier übergehe.

2. **Pipetten.** Man unterscheidet Vollpipetten und Meßpipetten. Die Vollpipetten haben eine einzige Marke und dienen zur Abmessung eines bestimmten Volumens Flüssigkeit. Sie werden in verschiedenen Formen konstruiert. Die gebräuchlichsten sind Glasröhren mit einer zylindrischen Erweiterung in der Mitte. Das untere Ende ist zu einer Spitze mit ca.  $\frac{1}{2}$ —1 mm weiter Öffnung ausgezogen. Man wendet Pipetten zu 1—2—5—10—20—25—50 bis 100 und 200 ccm Inhalt an.

<sup>1)</sup> Nach W. Schlösser erhält man bei Anwendung gewöhnlicher Quetschhähne einen konstanteren Ausfluß, als bei Anwendung der Bunsenschen Hähne. (Privatmittheilung.)

Die Meßpipetten sind bürettenförmige in Kubikzentimeter eingeteilte Röhren, die am unteren Ende, wie die Vollpipetten, zu einer feinen Spitze ausgezogen sind. Sie dienen zur Abmessung beliebiger Flüssigkeitsmengen und werden in Größen von 1—2—5—10—20—25—50 *ccm* Inhalt hergestellt.

3. Maßkolben sind enghalsige Kolben mit einer Marke und werden in Größen von 50—100—200—250—300—500—1000 und 2000 *ccm* Inhalt hergestellt. Sie dienen zur Herstellung der

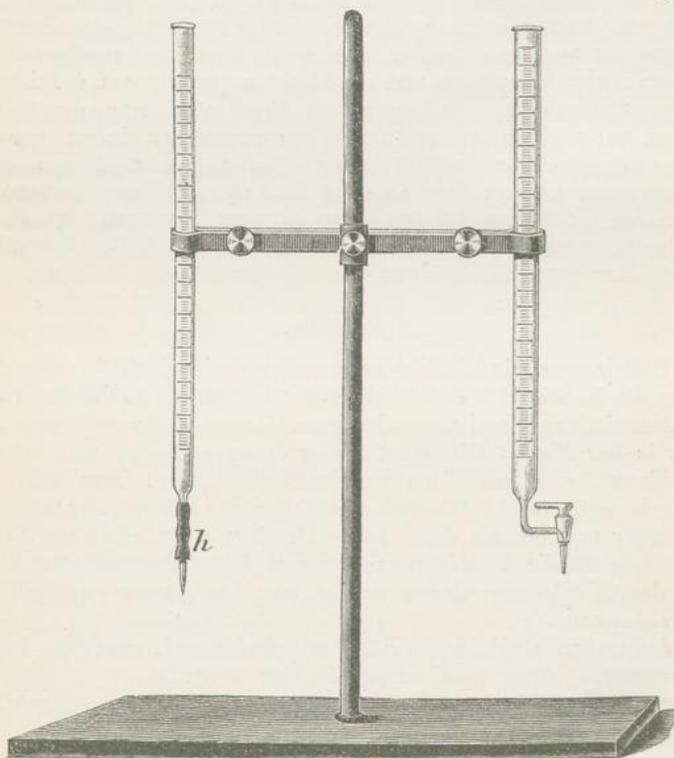


Fig. 72.

Titerflüssigkeiten und zur Verdünnung beliebiger Flüssigkeitsmengen auf ein bestimmtes Volumen.

4. Maßzylinder sind in Kubikzentimeter eingeteilte Zylinder, welche nur zu rohen Abmessungen verwendet werden.

Es ist klar, daß man nach der volumetrischen Methode nur dann richtige Resultate erhalten kann, wenn die Meßgefäße richtig

eingeteilt sind. Obwohl die Meßgefäße heute meist sehr genau hergestellt sind, so sollte sich doch jeder Analytiker durch eigene Versuche von deren Richtigkeit überzeugen; am besten ist es, die Maßkolben und Vollpipetten selbst zu eichen.

### Normalvolum und Normaltemperatur.

Als Normalvolum dient das Liter. Ein Liter ist das Volum, das ein Kilogramm Wasser bei seiner größten Dichte einnimmt. Will man dieses Volum in einem Gefäße abgrenzen, so hängt die Lage der Marke von der Temperatur ab, die das Gefäß hat. Man muß deshalb für das Gefäß eine bestimmte, die sogenannte Normaltemperatur wählen. Als solche gilt jetzt fast allgemein  $15^{\circ}$  C. Demnach wäre Wasser von  $+4^{\circ}$  C in einem Gefäße von  $15^{\circ}$  abzuwägen und gleichzeitig, da das Kilogramm die Einheit der Masse ist, die Wägung im luftleeren Raume auszuführen.

Diese experimentelle Unmöglichkeit kann man rechnerisch umgehen, da man sowohl das Gewicht von 1 l Wasser bei anderen Temperaturen als  $+4^{\circ}$ , als auch die Ausdehnung des Glases kennt und sich der Auftrieb, den das Wasser und die Gewichte im luftgefüllten Raume erfahren, leicht bestimmen läßt. Das Gewicht, das man auf die Wageschale zu legen hat, um den Raum eines Liters abzugrenzen, hängt also von der Temperatur des Wassers und des Gefäßes, sowie von der jeweiligen Dichte der Luft ab. Die Luftdichte ist variabel und müßte deshalb jedesmal aus ihren Elementen (Druck, Temperatur und Feuchtigkeit) ermittelt werden. Es genügt in den meisten Fällen für diese Größen mittlere, der Örtlichkeit entsprechende Werte anzunehmen.

Über die Dichte des Wassers gibt folgende Tabelle Auskunft:

Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.<sup>1)</sup>

| t              | Dichte   | t              | Dichte   | t               | Dichte   |
|----------------|----------|----------------|----------|-----------------|----------|
| 0 <sup>0</sup> | 0.999867 | 8 <sup>0</sup> | 0.999876 | 16 <sup>0</sup> | 0.998969 |
| 1              | 9926     | 9              | 9808     | 17              | 8800     |
| 2              | 9968     | 10             | 9727     | 18              | 8621     |
| 3              | 9992     | 11             | 9632     | 19              | 8430     |
| 4              | 1.000000 | 12             | 9524     | 20              | 8229     |
| 5              | 0.999992 | 13             | 0.999404 | 21              | 8017     |
| 6              | 9968     | 14             | 0.999271 | 22              | 0.997795 |
| 7              | 9929     | 15             | 9126     | 23              | 7563     |

<sup>1)</sup> Thiesen, Scheel u. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst. IV. 1904, S. 32.

| t               | Dichte   | t               | Dichte   | t               | Dichte   |
|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| 24 <sup>0</sup> | 0.997321 | 30 <sup>0</sup> | 0.995672 | 36 <sup>0</sup> | 0.993711 |
| 25              | 7069     | 31              | 5366     | 37              | 3356     |
| 26              | 0.996808 | 32              | 5052     | 38              | 0.992993 |
| 27              | 6538     | 33              | 0.994728 | 39              | 2622     |
| 28              | 6258     | 34              | 4397     | 40              | 0.992244 |
| 29              | 0.995969 | 35              | 4058     |                 |          |

Diese Tabelle gestattet uns nun, chemische Meßgeräte mit Wasser von beliebiger Temperatur herzustellen. Nach Seite 11 ist, wenn  $p_0$  das Gewicht eines Körpers im leeren,  $p$  dasjenige im luft-erfüllten Raume bedeuten,

$$p_0 = p \left( 1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{s_1} \right)$$

wo  $\lambda$  die Dichte der Luft unter den obwaltenden Umständen,  $s$  diejenige des Körpers und  $s_1$  die der Messinggewichte bei  $t^0$ .

Bei  $t^0$  ist aber das Volum des Maßes, wenn  $\alpha$  den kubischen Ausdehnungskoeffizienten bedeutet und die Normaltemperatur zu  $15^0$  angenommen wird,

$$Vt = V_{15} [1 + \alpha (t - 15)].$$

Das Gewicht des in dem Maße enthaltenen Wassers von  $t^0$  ist demnach im luft-erfüllten Raume (bei Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung):

$$p = \frac{V_{15} [1 + \alpha (t - 15)]}{1 + \lambda \left( \frac{1}{s} - \frac{1}{s_1} \right)} \cdot s$$

Wollen wir also durch Abwägen von Wasser von  $17.35^0$  das Volum eines Liters in einem gläsernen Kolben abgrenzen, so berechnet sich das Messinggewicht, das wir auf die Wage zu legen haben, wie folgt:

Die Dichte des Wassers von  $17.35^0$  ist nach Tabelle S. 397 = 0.998737 =  $s$ , die Dichte des Messings sei zu 8.0,  $\lambda$  die Dichte der Luft zu 0.001214 und der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases zu 0.000027 angenommen, dann ergibt sich

$$p = \frac{0.998737 \cdot [1 + 0.000027 (17.35 - 15)]}{1 + \frac{0.001214}{0.998737} - \frac{0.001214}{8.0}} = 0.99774 \text{ kg.}$$

d. h. 997.74 g halten unter den angegebenen Umständen der Wasserfüllung eines bei  $15^0$  richtigen Kolbens das Gleichgewicht.

Da man stets weniger als 1000 g auf die Wage zu legen hat, wenn man ein Litermaß justieren oder prüfen will, so empfiehlt es sich, nicht das Gewicht  $p$ , sondern zunächst das 1000-Grammstück zu dem Kolben

zu legen und diese Belastung auszutarieren. Hierauf legt man zu dem Kolben 1000 — p Gramm, entfernt das 1000-Grammstück und stellt durch Auffüllen des Kolbens mit Wasser Gleichgewicht her.

Um nun die obige Berechnung von p zu umgehen, hat W. Schlösser<sup>1)</sup> die Zulage 1000 — p für Wasser von verschiedenen Temperaturen berechnet und tabuliert.

Zulagentafel.

Diese *Tafel* gibt die Zulage in Milligramm für 1000 ccm unter Annahme eines kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases von 0'000027 pro Grad C., einer Normaltemperatur von 15° C., bei Temperaturen t des Wassers von 5°—30'9°, einem Barometerstand von 760 mm, einer Temperatur der Luft von 15° und einem normalen mittleren Dunstdrucke.

| t  | ,0   | ,1   | ,2   | ,3   | ,4   | ,5   | ,6   | ,7   | ,8   | ,9   |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 5  | 1341 | 1340 | 1339 | 1338 | 1338 | 1338 | 1338 | 1338 | 1338 | 1338 |
| 6  | 1338 | 1339 | 1340 | 1341 | 1342 | 1343 | 1344 | 1345 | 1346 | 1348 |
| 7  | 1350 | 1352 | 1354 | 1356 | 1358 | 1360 | 1363 | 1366 | 1369 | 1372 |
| 8  | 1376 | 1380 | 1384 | 1388 | 1392 | 1396 | 1400 | 1404 | 1408 | 1412 |
| 9  | 1417 | 1421 | 1426 | 1431 | 1436 | 1442 | 1447 | 1452 | 1458 | 1464 |
| 10 | 1471 | 1477 | 1483 | 1489 | 1496 | 1503 | 1510 | 1517 | 1524 | 1531 |
| 11 | 1539 | 1547 | 1555 | 1563 | 1571 | 1579 | 1587 | 1595 | 1603 | 1611 |
| 12 | 1619 | 1628 | 1637 | 1646 | 1655 | 1664 | 1673 | 1683 | 1693 | 1703 |
| 13 | 1713 | 1723 | 1733 | 1743 | 1753 | 1764 | 1775 | 1786 | 1797 | 1808 |
| 14 | 1819 | 1830 | 1841 | 1853 | 1865 | 1877 | 1889 | 1901 | 1913 | 1925 |
| 15 | 1937 | 1949 | 1962 | 1975 | 1988 | 2001 | 2014 | 2027 | 2040 | 2053 |
| 16 | 2066 | 2080 | 2094 | 2108 | 2122 | 2136 | 2150 | 2164 | 2178 | 2193 |
| 17 | 2208 | 2223 | 2238 | 2253 | 2268 | 2283 | 2298 | 2313 | 2328 | 2344 |
| 18 | 2360 | 2376 | 2392 | 2408 | 2424 | 2440 | 2457 | 2474 | 2491 | 2508 |
| 19 | 2525 | 2542 | 2559 | 2576 | 2593 | 2610 | 2627 | 2645 | 2663 | 2681 |
| 20 | 2699 | 2717 | 2735 | 2753 | 2771 | 2789 | 2807 | 2826 | 2845 | 2864 |
| 21 | 2883 | 2902 | 2921 | 2940 | 2959 | 2978 | 2998 | 3018 | 3038 | 3058 |
| 22 | 3078 | 3098 | 3118 | 3138 | 3158 | 3178 | 3199 | 3220 | 3241 | 3262 |
| 23 | 3283 | 3304 | 3325 | 3346 | 3367 | 3388 | 3410 | 3432 | 3454 | 3476 |
| 24 | 3498 | 3520 | 3542 | 3564 | 3586 | 3609 | 3632 | 3655 | 3678 | 3701 |
| 25 | 3724 | 3747 | 3770 | 3793 | 3816 | 3839 | 3862 | 3886 | 3910 | 3934 |
| 26 | 3958 | 3982 | 4006 | 4030 | 4054 | 4078 | 4102 | 4127 | 4152 | 4177 |
| 27 | 4202 | 4227 | 4252 | 4277 | 4302 | 4327 | 4352 | 4377 | 4403 | 4429 |
| 28 | 4455 | 4481 | 4507 | 4533 | 4559 | 4585 | 4611 | 4637 | 4663 | 4689 |
| 29 | 4716 | 4743 | 4770 | 4797 | 4824 | 4851 | 4878 | 4905 | 4932 | 4959 |
| 30 | 4987 | 5014 | 5041 | 5069 | 5097 | 5125 | 5153 | 5181 | 5210 | 5239 |

<sup>1)</sup> W. Schlösser, Zeitschr. f. angew. Ch. 1903, S. 960; ferner Ch. Ztg. 1904, S. 4.

Will man die Abweichung des Druckes und der Temperatur der Luft von der der Zulagentafel zu Grunde liegenden Annahmen berücksichtigen, so reicht es aus, für jedes Millimeter über beziehungsweise unter 760 mm die Zahlen um 1.4 mg zu vergrößern beziehungsweise zu verkleinern, und für jeden Grad über beziehungsweise unter 15° Lufttemperatur um 4 mg zu verkleinern beziehungsweise zu vergrößern.

Betrag z. B. die Temperatur des Wassers 17.35°, der Barometerstand 720 mm und die Lufttemperatur 23.7°, so berechnet sich die Zulage wie folgt:

Nach der Zulagentafel beträgt die Zulage 2260 mg; diese Zahl ist daher zu vermindern um  $(760-720=40) 40 \cdot 1.4 = 56 \text{ mg}$   
 und  $(23.7-15=8.7) 8.7 \cdot 4 = 35 \text{ mg}$

91 mg

Die korrigierte Zulage beträgt daher  $2260-91=2169 \text{ mg} = 2.169 \text{ g}$ . Um die Sache noch zu vereinfachen, empfiehlt W. Schlösser für Orte, deren mittlerer Barometerstand erheblich von 760 mm abweicht, eine besondere Tabelle zu rechnen.

Das ist in der nachstehenden Tabelle für Zürich geschehen und die Zahlen können in Orten mit ähnlich geringem Barometerstand an Stelle der auf Seite 399 benützt werden.

Zulage in Gramm für 1000 ccm unter Annahme eines kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases von 0.000027 für 1° C, einer Normaltemperatur des Glases von 15° C, bei Temperaturen des Wassers von 5°—30.5° C, einem Barometerstand von 720 mm, einer Temperatur der Luft von 15° und einem normalen mittleren Dunstdrucke.

| t    | Zulage<br>in g | t     | Zulage<br>in g | t    | Zulage<br>in g | t     | Zulage<br>in g |
|------|----------------|-------|----------------|------|----------------|-------|----------------|
| 5°   | 1.284          | 11.5° | 1.522          | 18°  | 2.303          | 24.5° | 3.552          |
| 5.5  | 1.281          | 12    | 1.562          | 18.5 | 2.383          | 25    | 3.667          |
| 6    | 1.281          | 12.5  | 1.607          | 19   | 2.468          | 25.5  | 3.782          |
| 6.5  | 1.286          | 13    | 1.656          | 19.5 | 2.553          | 26    | 3.901          |
| 7    | 1.293          | 13.5  | 1.707          | 20   | 2.642          | 26.5  | 4.021          |
| 7.5  | 1.303          | 14    | 1.762          | 20.5 | 2.732          | 27    | 4.145          |
| 8    | 1.319          | 14.5  | 1.820          | 21   | 2.826          | 27.5  | 4.270          |
| 8.5  | 1.339          | 15    | 1.880          | 21.5 | 2.921          | 28    | 4.398          |
| 9    | 1.360          | 15.5  | 1.944          | 22   | 3.021          | 28.5  | 4.528          |
| 9.5  | 1.385          | 16    | 2.009          | 22.5 | 3.121          | 29    | 4.659          |
| 10   | 1.414          | 16.5  | 2.079          | 23   | 3.226          | 29.5  | 4.794          |
| 10.5 | 1.446          | 17    | 2.151          | 23.5 | 3.331          | 30    | 4.930          |
| 11   | 1.482          | 17.5  | 2.226          | 24   | 3.441          | 30.5  | 5.068          |

Es soll ein 500 *ccm* Kolben für die Normaltemperatur des Glases von 15° C mittels Wasser von 19·5° in Zürich justiert werden. Die erforderliche Zulage entnehmen wir der Tabelle =  $\frac{2\cdot553}{2} = 1\cdot276\text{ g.}$

Will man noch Änderungen des Baromerstandes und der Lufttemperatur berücksichtigen, was in den meisten Fällen unnötig ist, so verfährt man wie S. 400 angegeben.

### Das Mohrsche Liter.

Ehe man im Besitze der Schlósserschen Tabelle war, war man also auf die ziemlich unständliche Berechnung beim Justieren der Meßgeräte angewiesen, und um diese zu umgehen, pflegte man früher und vielfach heute noch die Meßgefäße nicht auf wahres Liter zu justieren; d. h. man bezeichnete mit Liter das Volum, das 1 *kg* Wasser bei 15° oder 17·5° C in der Luft gewogen einnimmt. Für alle titrimetrischen Aufgaben ist dies auch genügend, nicht aber für gasvolumetrische und Dampfdichtebestimmungen, bei welchen man aus dem Volum eines Gases das Gewicht berechnen will, weil die Dichten der Gase stets auf das wahre Liter bezogen sind.

Ein Mohrsches Liter gemessen mit Wasser von 15° ist aber 1·0019, ein solches von 17·5° ist aber 1·0023 wahre Liter, also um 1·9 *ccm* bzw. 2·3 *ccm* zu groß.

Wenn in der Folge in diesem Buche von „Liter“ die Rede sein wird, so ist stets das wahre Liter darunter zu verstehen.

Da aber noch Geräte nach Mohrschem Liter bei den Normaltemperaturen 15°, 17·5° und 20° C justiert werden, so will ich noch eine Tabelle, die ich Herrn W. Schlósser, Mitglied der Normalgleichungskommission in Berlin verdanke, angeben, mit deren Hilfe solche Geräte geeicht beziehungsweise geprüft werden können:

Tabelle zur Herstellung eines Mohrschen Liters bei den Normaltemperaturen 15°, 17·5° und 20° C nach W. Schlósser.

| Temperatur<br>des abzu-<br>wägenden<br>Wassers | Normaltemperaturen |                   |                   |
|--|--------------------|-------------------|-------------------|
|  | 15°                | 17·5°             | 20°               |
| 15   | 1000·000 <i>g</i>  | 1000·345 <i>g</i> | 1000·763 <i>g</i> |
| 16   | 999·871            | 217               | 634               |
| 17   | 728                | 075               | 491               |
| 18   | 576                | 999·023           | 339               |
| 19   | 413                | 760               | 175               |
| 20   | 237                | 584               | 1000·000          |

| Temperatur<br>des abzu-<br>wägenden<br>Wassers | Normaltemperaturen |                  |                  |
|--|--------------------|------------------|------------------|
|  | 15°                | 17·5°            | 20°              |
| 21   | 999·053 <i>g</i>   | 999·400 <i>g</i> | 999·816 <i>g</i> |
| 22   | 998·858            | 204              | 620              |
| 23   | 652                | 998·999          | 414              |
| 24   | 437                | 783              | 199              |
| 25   | 212                | 558              | 998·973          |
| 26   | 997·977            | 323              | 739              |
| 27   | 733                | 078              | 494              |
| 28   | 479                | 997·825          | 240              |
| 29   | 218                | 563              | 997·978          |
| 30   | 996·946            | 292              | 707              |

Es soll z. B. ein Mohrscher Literkolben für die Normaltemperatur 15° hergestellt werden. Zu diesem Zwecke stellt man den Kolben und 1 *kg* Messinggewicht auf die eine Wagschale und tariert die Belastung aus. Nun entfernt man das Kilogrammstück, füllt den Kolben mit Wasser von 15°, bis Gleichgewicht hergestellt ist, und markiert den Stand der Flüssigkeit am Kolbenhalse. Besaß aber das Wasser nicht 15°, sondern eine andere Temperatur, z. B. 25·5°, so wird das oben durch Wasser von 15° ermittelte Volum (gleich 1 Mohrschen Liter) durch ein geringeres Gewicht Wasser eingenommen werden, entsprechend der Ausdehnung des Wassers im Glase. Nach der Tabelle nehmen unter den angegebenen Bedingungen 998·095 *g* Wasser von 25·5° dasselbe Volum ein, wie 1000 *g* Wasser von 15° C.

#### Justierung (Eichung) der Maßkolben.

Man wählt einen Kolben mit langem, möglichst zylindrischem Halse, dessen Durchmesser je nach dem Inhalt eine bestimmte maximale Größe nicht überschreiten darf. So bezeichnet die kaiserl. Normaleichungskommission in Berlin als

#### Höchstdurchmesser der Kolbenhalses

|             |      |      |     |     |     |     |    |              |
|-------------|------|------|-----|-----|-----|-----|----|--------------|
| beim Inhalt | 2000 | 1000 | 500 | 250 | 200 | 100 | 50 | 25 <i>cm</i> |
| Durchmesser | 25   | 18   | 15  | 15  | 12  | 12  | 10 | 6 <i>mm</i>  |

Der richtig gewählte Kolben wird nun auf das sorgfältigste gereinigt, getrocknet und auf einer genauen Wage tariert. Zu der Tara legt man 1 *kg*-Stück, zu dem Kolben die aus der Tafel (S. 399) für die beobachtete Temperatur des Wassers entnommene Zulage und stellt Gleichgewicht her durch Eingießen von destilliertem Wasser. Dabei

trägt man Sorge, daß am Halse des Kolbens, oberhalb des Wasserniveaus, keine Tropfen hängen bleiben. Sind solche vorhanden, so entfernt man sie durch Betupfen mit Filtrierpapier, das um einen Glasstab gewickelt ist. Die letzte genaue Einstellung wird bewerkstelligt durch Zufügen oder Herausnehmen einiger Tropfen des Wassers mittels eines Kapillarröhrchens. Sobald Gleichgewicht hergestellt ist, stellt man den Kolben auf eine horizontale Fläche und klebt ein gradabgeschnittenes Stück Papier mehrfach rings um den Hals des Kolbens so, daß eine durch die so entstandene Kreislinie gelegte Ebene den tiefsten Punkt des konkaven Wassermeniskus tangiert. Nun wird der Kolben entleert, am Halse mit einer gleichmäßigen Wachsschicht überzogen und erkalten gelassen, was nach  $\frac{1}{4}$  Stunde der Fall ist.

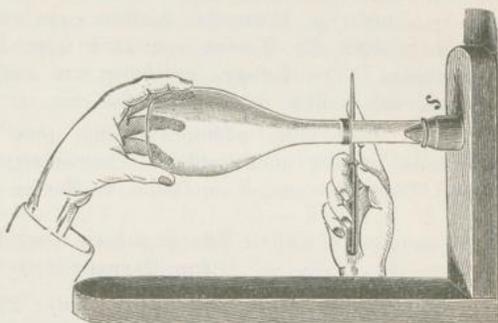


Fig. 73.

Hierauf hält man den Kolben, wie in Fig. 73 ersichtlich, gegen die Holzspitze *s*, legt die Klinge eines Messers dicht gegen den Rand des dicken Papierringes und dreht den Kolben um  $360^{\circ}$  um seine Längsachse, wodurch dicht am Papierring ein Kreis in der Wachsschicht entsteht. Mit Hilfe einer Federfahne (Fig. 6, S. 19) bringt man einen Tropfen starker Flußsäure auf den eingeritzten Kreis, während der Kolben in horizontaler Lage gehalten wird. Durch Drehen des Kolbens um seine Achse und Nachhelfen mit der Federfahne bewirkt man, daß der Tropfen Flußsäure längs des eingeritzten Kreises rings um den Hals des Kolbens fließt und das bloßgelegte Glas überall berührt. Nach höchstens zwei Minuten ist die Ätzung fertig. Man spült die Flußsäure rasch ab, trocknet den Hals des Kolbens mit Fließpapier, erwärmt bis zum Schmelzen des Wachses und wischt dieses mit Fließpapier ab. Die letzten Spuren des Wachses entfernt man durch Abreiben mittels eines mit Alkohol benetzten Tuches. Da es vorkommen kann, daß der eingätzte Strich nicht ganz mit dem oberen Rande des Papierringes zusammenfällt, so versäume man nicht, den Kolben auf seine Richtigkeit zu prüfen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Es ist durchaus zu verwerfen bei der Herstellung oder Prüfung eines zu chemischen Messungen bestimmten Maßes das Wasser auf eine bestimmte Temperatur zu bringen; wichtig dagegen ist, daß Wasser und Glasgefäß (Maß) sich längere Zeit in demselben Raume befinden und deshalb nahezu dieselbe Temperatur angenommen haben.

### Prüfung der Maßkolben auf Richtigkeit.

Man tariert den Kolben aus, legt zu der Tara 1 *kg*-Stück, füllt den Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser und stellt Gleichgewicht her durch Auflegen von Gewichten.

Man habe so in drei Versuchen, durch Auswägung des Kolbens mit Wasser von 21.5° folgende Zulagen auf der Kolbenseite zur Herstellung des Gleichgewichtes benötigt: 2.987—2.893—3.122 *g*; Mittel = 3.001 *g*. Wäre der Kolben ganz richtig, so hätte man laut Tabelle S. 400, für Wasser von 21.5° eine Zulage von 2.921 *g* finden müssen. Die Zulage ist daher um 3.001 — 2.921 = 0.080 *g* zu groß, der Kolben also ein 0.080 *ccm* zu klein.

Dies wäre eine außergewöhnlich gute Übereinstimmung. Für gewöhnlich findet man größere Abweichungen. So bezeichnet die kaiserl. Normaleichungskommission in Berlin als

Zulässigen Fehler für Kolben auf Einguß (auf Ausguß das Doppelte)

|            |      |      |      |      |      |      |      |       |                 |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-----------------|
| vom Inhalt | 2000 | 1000 | 500  | 400  | 300  | 250  | 200  | 100   | 50 <i>ccm</i>   |
| Fehler     | 0.4  | 0.22 | 0.18 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.11 | 0.075 | 0.03 <i>ccm</i> |

Literkolben und alle anderen Geräte die auf Einguß geeicht sind, bezeichnet man mit 1 *l*  $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$  (E), falls es sich um wahre Liter, und mit 1 *l*  $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$  (E,<sup>1</sup>) falls es sich um Mohrsche Liter handelt. Kolben, die auf Ausguß geeicht sind tragen statt des (E) das Zeichen (A).

### Justierung (= Eichung) der Vollpipetten.

Man läßt die Pipetten ohne Strich vom Glasbläser herstellen und eicht sie selbst. Zunächst muß die Pipette innen tadellos gereinigt sein; es darf keine Spur von Fett an der Wandung haften, weil dann beim Entleeren der Pipette mehr Flüssigkeit ausfließen würde, als bei fettfreier Wandung der Fall ist. Man reinigt daher die Pipette, indem man sie in ein hohes Becherglas stellt, in welchem sich etwas Seifenlösung befindet, saugt diese mittels eines am oberen Ende der Pipette angebrachten, mit Quetschhahn versehenen Gummischlauches in die Pipette hinein und läßt sie darin ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde verweilen. Dann läßt man die Seifenlösung abfließen, wäscht die

<sup>1</sup>) Oder  $\frac{17.5^{\circ}}{17.5^{\circ}}$  (E), oder  $\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$  (E) je nachdem 15°, 17.5° oder 20° als normale Temperatur gewählt wird. Um auszudrücken, daß es sich bei dem wahren Liter um den leeren, bei dem Mohrschen Liter um den luftgefüllten Raume handelt, empfiehlt W. Schlösser bei ersterem (O) oder (Vac.), bei letzterem (0.76) zu setzen.

Pipette mit Brunnenwasser aus und füllt sie mit einer warmen Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure<sup>1)</sup> (1 T. konz.  $H_2SO_4$  + 2 T. Wasser), läßt diese 10—15 Minuten in der Pipette verweilen, wäscht mit Brunnenwasser, dann mit fettfreiem destilliertem Wasser. Nun ist die Pipette rein und kann geeicht werden. Man klebt einen Streifen Papier an das Ansaugrohr, schließt das untere Ende mit dem Finger, füllt von oben mit einer Pipette von derselben Größe oder mittels einer Bürette mit Wasser, das längere Zeit im Wagezimmer gestanden und konstante Temperatur angenommen hat, markiert den Stand des Wassers mit einem Bleistift an dem Papierstreifen und läßt das Wasser ausfließen. Wir wollen annehmen, es handle sich um die Eichung einer 10 *ccm* Pipette. Das Wasser habe die Temperatur von 18° C. Durch wieviel Gramm Wasser von 18° wird das Volum von 10 *ccm* angezeigt? Nach der Zulagentafel Seite 400 findet man die für die Temperatur von 18° für 1000 *ccm* anzubringende Korrektur gleich 2·303 *g*, d. h.  $1000 - 2·303 = 997·70$  *g* Wasser in der Luft gewogen würden genau 1000 *ccm* einnehmen; folglich würden 9·9770 *g* Wasser von 18° in der Luft gewogen genau 10 *ccm* entsprechen.

Man taucht nun die untere Spitze der Pipette in das Wasser, zieht letzteres durch Saugen am oberen Ende mit dem Munde bis oberhalb der Bleistiftmarke, verschließt das obere Ende mit dem Zeigefinger, wischt etwa außen anhaftendes Wasser ab und läßt die Flüssigkeit bis zur Marke ausfließen, indem man dabei die Pipettenspitze stets mit der Becherglaswandung in Berührung hält. Jetzt läßt man den Inhalt der Pipette in ein tariertes Becherglas, das mit einem Uhrglase bedeckt, oder in ein weites Wäggläschen, das mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen wird, längs der Wandung ausfließen, entfernt sofort die Pipette, verschließt das Glas und wägt. Man habe 9·9257 *g* gefunden, also zu wenig um  $9·9770 - 9·9257 = 0·0513$  *g*. Man bringt am Papierstreifen etwas oberhalb des ersten einen zweiten Strich an und wiederholt die Auswägung. Dieselbe habe 9·9852 *g* ergeben. Dieser Strich befindet sich also etwas zu hoch. Unterhalb desselben bringt man einen dritten an, wägt wieder aus und findet diesmal 9·9746 *g* und kann die Marke als richtig ansehen.<sup>2)</sup> Sollte das gefundene Gewicht des Pipetteninhaltes das des berechneten um  $\pm 5$  *mg* überschreiten, so wiederholt man den Versuch. Nun schneidet man den Papierstreifen genau an der richtigen Marke ab, klebt an dieser Stelle einen Papierstreifen mehrfach um

<sup>1)</sup> Man kann auch eine gesättigte, wässerige Lösung von Kaliumdichromat, der man  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  des Volums konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt hat, anwenden.

<sup>2)</sup> Beim Justieren der Pipette läßt sich der Betrag, um den die falsch angebrachte Marke verschoben werden muß, aus dem Durchmesser des Ansaugrohres angenähert berechnen.

den Pipettenstiel, den man nach dem Trocknen des Gummis mit einer Wachsschicht versieht, in welche, wie auf Seite 403 angegeben, längs des Papierringes mit einem Messer ein Strich erzeugt wird, den man mit Flußsäure einätzt. Nach Einätzung des Striches füllt man die Pipette mit Wasser bis zur Marke an, entleert in das tarierte Gefäß und wägt. Diese Operation wiederholt man mindestens dreimal und nimmt das Mittel als den richtigen Wert an.

Das Entleeren der Pipetten kann in verschiedener Weise vorgenommen werden:

1. Durch Abstrich, d. h. man läßt die Pipette in senkrechter Haltung auslaufen, ohne die Wandung des Glasbehälters zu berühren, und streicht nach beendetem zusammenhängenden Ausflusse die Spitze am Glase ab.

2. Durch Auslaufen an der Wand, d. h. man verfährt wie oben, nur hält man die Auslaufspitze dauernd an der Wand. Das letztere Verfahren ist das beste und genaueste und sollte deshalb in der Praxis stets angewandt werden.

Andere Arten die Pipetten zu entleeren, speziell ausblasen, sind nach W. Schlösser nicht zu empfehlen.

Jedenfalls mache man es sich zur Regel, die Pipette immer so zu entleeren, wie sie bei der Eichung entleert wurde.

Die kaiserl. Normaleichungskommission erlaubt bei

### Vollpipetten

|                       |      |      |       |       |       |       |       |                 |
|-----------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| bei einem Gehalte von | 100  | 50   | 25    | 20    | 10    | 2     | 1     | <i>ccm</i>      |
| einen Fehler von      | 0·06 | 0·04 | 0·025 | 0·025 | 0·015 | 0·008 | 0·008 | <i>ccm</i>      |
| d. h.                 | 0·6  | 0·8  | 1·0   | 1·25  | 1·5   | 4     | 8     | $\frac{0}{100}$ |

Bei Vollpipetten läßt sich leicht eine größere Genauigkeit erreichen; so fand ich beim Entleeren der folgenden Pipetten bei Ablauf an der Wand mit Abstrich die Werte:

1. 50 *ccm* Nr. 1 = 49·9904, 49·9910, 49·9926, Mittel = 49·9913  
 $f^1) = 0·02 \frac{0}{100}$ ,  $F = 0·01 \frac{0}{100}$ .
2. 20 *ccm* Nr. 3 = 20·0059, 20·0068, 20·0055, Mittel = 20·0061  
 $f = 903 \frac{0}{100}$ ,  $F = 0·02 \frac{0}{100}$

<sup>1)</sup> Unter *f* versteht man den mittleren Fehler einer einzelnen Bestimmung.

Er wird nach der Formel:  $f = \pm \sqrt{\frac{\sum (d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots)}{n - 1}}$  (vgl. Kohlrausch: Leitfaden der prakt. Physik, 4. Aufl., S. 2) berechnet, worin *n* die Anzahl der Bestimmungen,  $d_1, d_2, d_3, \dots$  die Abweichungen derselben von dem arithmetischen Mittel und  $\sum (d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots)$  die Summe der Fehlerquadrate bedeutet.

$F = \pm \sqrt{\frac{\sum (d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots)}{n (n-1)}}$  ist dann gleich dem Fehler des Mittelwertes.

und in ähnlicher Weise wurde für eine

10 *ccm* Pipette:  $f = 0.08\text{‰}$ ,  $F = 0.04\text{‰}$  und für eine  
5 *ccm* Pipette:  $f = 0.11\text{‰}$ ,  $F = 0.06\text{‰}$  gefunden.

### Kalibrierung der Büretten.

Bei Titrieranalysen gilt die Regel: Für jeden neuen Versuch ist die Bürette mit der betreffenden Lösung stets auf den Nullpunkt aufzufüllen. Deshalb ist es am richtigsten, wenn man bei der Prüfung einer Bürette in derselben Weise verfährt. Man füllt die Bürette bis zum Nullpunkte, läßt bei vollgeöffnetem Hahn ein bestimmtes Volum, z. B. 5 *ccm* in ein tariertes Glas, genau wie auf Seite 405 für Pipetten angegeben, fließen, wobei die Ablaufspitze die Wandung des Glases berühren und die Spitze abgestrichen werden muß. Hierauf füllt man die Bürette von neuem bis zum Nullpunkte und läßt 10 *ccm* in derselben Weise, dann 15 *ccm* etc. bis 50 *ccm* Wasser ausfließen und bestimmt jedesmal das Gewicht derselben. Da ferner die ausgeflossene Wassermenge von der Ausflußgeschwindigkeit abhängt, so empfiehlt es sich, Büretten mit engen Ausflußspitzen zu benützen, und zwar so eng, daß bei vollgeöffnetem Hahn eine gewöhnliche 50 *ccm* Bürette sich in ca. 80 Sekunden entleert. Unter diesen Bedingungen ist der Nachlauf der Flüssigkeit zwar nicht vollständig,<sup>1)</sup> aber nach Wagner<sup>2)</sup> für praktische Zwecke als vollständig zu betrachten.

Bei Büretten mit Schlauchverschluß treten nach und nach infolge der stattfindenden Linderung der Elastizität des Schlauches Änderungen der Angaben ein, weshalb man möglichst kurze starkwandige Schläuche benützen und dieselben, wenn schlaff geworden, sofort durch neue ersetzen muß.

Die bei der Auswägung einer Bürette erhaltenen Abweichungen tabuliert man am einfachsten wie folgt: Die Bürettengrade trägt man als Abszisse, die Abweichungen vom wahren Volum als Ordinate in ein rechtwinkliges Koordinatensystem. Verbindet man die so erhaltenen Punkte mit einander, so erhält man eine Kurve, der ohne weiteres die zu jeder Bürettenablesung zugehörige Korrektur entnommen werden kann.

### Das Ablesen an der Bürette.

Während bei Kolben und Pipetten die Marken stets um den ganzen Umfang des Rohres gezogen werden und auf diese Weise eine sichere Einstellung des tiefsten Punktes des Meniskus ermöglicht wird, pflegt man gerade bei dem wichtigsten maßanalytischen Geräte,

<sup>1)</sup> W. Schlösser, Ch. Ztg. 1904, S. 4.

<sup>2)</sup> J. Wagner, Habilitationsschrift Leipzig 1898, S. 33.

der Bürette, die Striche nur auf einen relativ geringen Umfang des Rohres zu führen. Da hiedurch aber die Einstellung und Ablesung sehr unsicher werden, so hat man sich bemüht, die parallaktischen Fehler durch besondere Hilfsmittel zu vermeiden oder doch zu verringern. Namentlich sind Schwimmer<sup>1)</sup> und der von Schellbach angegebene farbige Streifen beliebt.<sup>2)</sup> In bezug auf erstere ist aber von Kreiting<sup>3)</sup> nachgewiesen und in bezug auf letztere Vorrichtung ergibt sich aus theoretischen Erwägungen wie auch aus

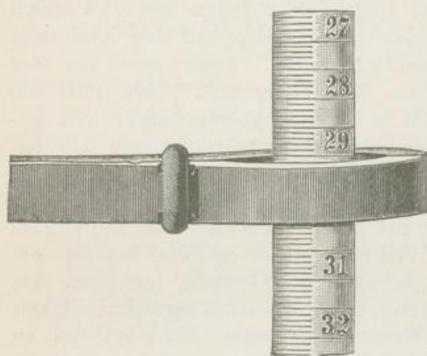


Fig. 74.



Fig. 75.

Versuchen, daß sie ihren Zweck nicht erfüllen. Mehr leistet schon die von Göckel<sup>4)</sup> verbesserte Bergmannsche Blende und am sichersten ist die von der kaiserl. Normaleichungskommission vorgeschriebene Art der Teilung, bei der die Striche auf mindestens die Hälfte des Rohrumfanges zu ziehen sind. Bringt man bei der Einstellung den auf der Rückwand des Rohres erscheinenden Teil der Marke mit dem auf der Vorderwand zu sehenden zur

<sup>1)</sup> Fig. 75 *a* stellt einen Beuttelschen, *b* einen Reyschen Schwimmer dar. Rings um die Kugel *a* ist ein Kreis eingätzt, der bei richtiger Stellung des beobachtenden Auges als Linie erscheint. Die Flüssigkeit ist auf Null eingestellt, wenn die Projektionslinse des Schwimmerkreises mit dem Nullstriche der Bürette genau zusammenfällt. Bei dunklen Flüssigkeiten ist es schwer, den Kreis am Schwimmer zu erkennen, daher hat Rey einen Doppelkugelschwimmer konstruiert, bei welchem die obere Kugel (in der Figur ist die obere Kugel zu klein gezeichnet) mit dem Kreise versehen ist. Diese Schwimmer sind so beschwert, daß die obere Kugel aus der Flüssigkeit ragt, wodurch die Ablesung noch leichter ist als bei dem Beuttelschen Schwimmer.

<sup>2)</sup> Schellbach sucht den Parallaxenfehler dadurch zu vermeiden, daß er die hintere Bürettenwand mit einem dunklen Streifen auf Milchglashintergrund versieht wie in Fig. 76 ersichtlich. Bei richtiger Augenstellung erscheint der dunkle Streifen wie in Fig. 76, *b* zu sehen ist. Steht das Auge zu tief, beziehungsweise zu hoch, so erscheint der Streifen wie in *a* beziehungsweise in *c* angegeben.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1900, S. 829, 990; ferner Zeitschr. f. angew. Ch. 1902, S. 4.

<sup>4)</sup> Ch. Ztg. 1901, S. 1084. Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, S. 856.

Deckung (unter gleichzeitiger Anwendung der Blende), so ist die Parallaxe mit Sicherheit vermieden.

Die Bergmannsche Blende die man zweckmäßig bei Geräten jeder Art benützt, besteht aus einem matt geschwärtzten hölzernen Reagenzglashalter, wie er in Fig. 74 abgebildet ist. Noch deutlicher wird die Ablesung, wenn hinter der Bürette eine matte Glasscheibe oder ein Streifen geöltes Papier aufgestellt oder an der Blende selbst befestigt wird.

Seit längerer Zeit benütze auch ich die von der kaiserl. Normal-eichungskommission vorgeschriebenen Büretten mit bestem Erfolge und kann sie auf das wärmste empfehlen. Bei dunklen Flüssigkeiten wie Jod- und Permanganatlösungen, bei denen man den unteren Rand des Meniskus nicht deutlich sehen kann, liest man am oberen Rande ab.

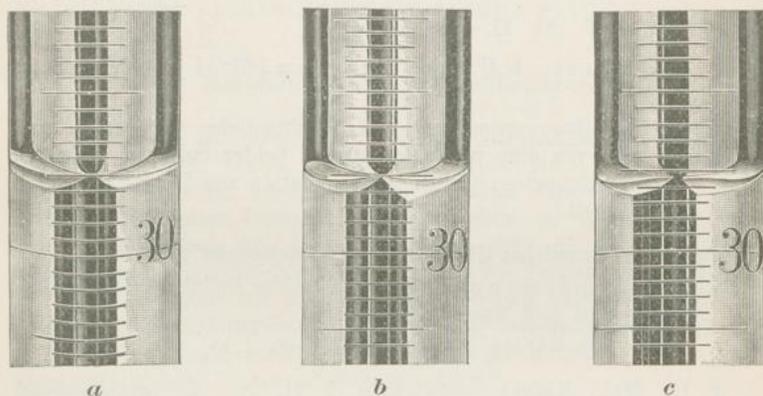


Fig. 76.

Die kaiserl. Normaleichungskommission gibt als

zulässige Fehler für Büretten

|            |      |      |      |      |      |                  |
|------------|------|------|------|------|------|------------------|
| vom Inhalt | 100  | 75   | 50   | 30   | 10   | 2 <i>ccm</i>     |
| Fehler     | 0·08 | 0·06 | 0·04 | 0·03 | 0·02 | 0·008 <i>ccm</i> |

### Normallösungen.

Unter Normallösung versteht man eine solche, die im Liter ein Grammäquivalent (bezogen auf  $H = 1·008$ ) der betreffenden Substanz gelöst enthält.

Da die Normallösungen für die meisten analytischen Arbeiten zu stark sind, so wendet man häufig  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{100}$  und, in einigen seltenen Fällen,  $\frac{1}{1000}$  normale Lösungen an. Eine  $\frac{1}{2}$  normale Lösung enthält im Liter  $\frac{1}{2}$  Grammäquivalent, eine  $\frac{1}{5}$

normale Lösung  $\frac{1}{5}$  Grammäquivalent gelöst etc.; so enthalten 1000 *ccm* der folgenden Normallösungen:

Chlorwasserstoff: 1 G. Mol.  $\text{HCl} = 36.458 \text{ g}$ , entsprechend 1 G. At. H.

Salpetersäure: 1 G. Mol.  $\text{HNO}_3 = 63.018 \text{ g}$ , entsprechend 1 G. At. H.

Schwefelsäure:  $\frac{1}{2}$  G. Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98.076}{2} = 49.038 \text{ g}$ , entsprechend 1 G. At. H.

Kaliumhydroxyd: 1 G. Mol.  $\text{KOH} = 56.158 \text{ g}$ , entsprechend 1 G. At. H.

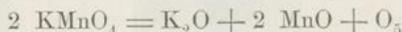
Natriumkarbonat:  $\frac{1}{2}$  G. Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{106.1}{2} = 53.05 \text{ g}$ , entsprechend 1 G. At. H.

Silbernitrat: 1 G. Mol.  $\text{AgNO}_3 = 169.94 \text{ g}$ , entsprechend 1 G. At. H.

Wieviel Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat müßte man zum Liter lösen, um eine normale Lösung beider Salze zu erhalten, die zu Oxydationszwecken (z. B. zur Oxydation vor Ferrosalzen) verwendet werden soll?

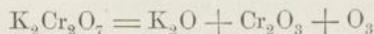
Stellen wir zunächst die Oxydationsgleichungen auf:

1. Kaliumpermanganat zerfällt bei der Reduktion in Kaliumoxyd, Manganoxyd und Sauerstoff:



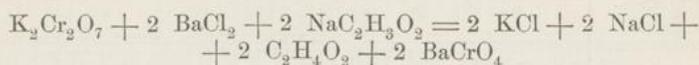
2 G. Mol.  $\text{KMnO}_4$  entwickeln 5 G. At. O, entsprechend 10 G. At. H, und  $\frac{1}{5}$  G. Mol.  $\text{KMnO}_4 = \frac{158.15}{5} = 31.63 \text{ g}$  entwickelt  $\frac{1}{2}$  G. At. O, entsprechend 1 G. At. H. Wir müssen daher  $\frac{1}{5}$  G. Mol.  $\text{KMnO}_4$  zum Liter lösen, um eine normale Kaliumpermanganatlösung zu erhalten.

2. Kaliumdichromat zerfällt bei der Reduktion in Kaliumoxyd, Chromoxyd und Sauerstoff:



1 G. Mol.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entwickelt 3 G. At. O, entsprechend 6 G. At. H, und  $\frac{1}{6}$  G. Mol.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{294.5}{6} = 49.08 \text{ g}$  entwickelt  $\frac{1}{2}$  G. At. O, entsprechend 1 G. At. H. Wir müssen also  $\frac{1}{6}$  G. Mol.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 49.08 \text{ g}$  zum Liter lösen, um eine normale Kaliumdichromatlösung zu erhalten.

Allein für Fällungsanalysen, z. B. für die Abscheidung des Baryums als Baryumchromat, müssen wir nicht 49·08 *g*, sondern 73·62 *g* Kaliumdichromat zum Liter lösen, denn aus der Fällungsgleichung



geht hervor, daß

1 G. Mol.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  2 G. At. Baryum fällen, entsprechend 4 G. At. H. und  $\frac{1}{4}$  G. Mol.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{294\cdot5}{4} = 73\cdot62$  *g* fällt  $\frac{1}{2}$  G. At. Baryum, entsprechend 1 G. At. H.

Wir sehen aus diesen Beispielen, daß die zum Liter zu lösende Menge Substanz sich lediglich nach dem Zwecke richtet, dem sie dienen soll.

#### Herstellung von Normallösungen.

Man sollte die erforderliche Menge Substanz in 1 Liter Wasser von 15° C lösen. Da in den meisten Fällen das Wasser eine andere Temperatur als die normale (15° C) haben wird, so löst man die erforderliche Menge Substanz im Literkolben in Wasser von beliebiger Temperatur, füllt bis zur Marke auf, mischt und bestimmt mittels eines empfindlichen Thermometers die Temperatur der Lösung. Ist die Temperatur der Lösung höher als 15°, so würde das Volum derselben beim Abkühlen auf 15° kleiner als ein Liter, die Lösung somit zu stark, und im umgekehrten Fall zu schwach sein. Der so begangene Fehler berechnet sich wie folgt:

Die Lösung, als auch der Literkolben sollen die Temperatur  $t^0$  haben. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases sei =  $\alpha$ , der der Lösung =  $\beta$ . Das Volum des Kolbens und daher auch der Lösung ist =  $1000 \cdot [1 + \alpha(t - 15)]$  *ccm*, aber  $1000 \cdot [1 + \alpha(t - 15)]$  *ccm* Lösung von  $t^0$  würden bei 15° ein Volum einnehmen von:

$$1000 \cdot \frac{1 + \alpha(t - 15)}{1 + \beta(t - 15)} \text{ ccm}$$

Die Beträge, um wie viel das abgemessene Volum kleiner oder größer als 1000 *ccm* ist, sind von W. Schlösser<sup>1)</sup> für verschiedene Temperaturen berechnet und in der auf Seite 414 folgenden Tabelle zusammengestellt.

<sup>1)</sup> W. Schlösser, Über maßen. Meßger., Ch. Ztg. 1904, S. 4. — Vgl. auch: W. Schlösser, Reduktion des bei der Temp. *t* beobachteten Volumens von Titrierflüssigkeiten auf dasjenige bei Normaltemp. Ch. Ztg. 1905, S. 510.

Tabelle zur Reduktion des Volums einer  $\frac{1}{10}$ -nor-  
(Korrektion =  $\frac{1}{100}$ )

| Büretten-<br>grade | 5° | 6° | 7° | 8° | 9° | 10° | 11° | 12° | 13° | 14° | 15° | 16° |
|--------------------|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 <i>ccm</i>       | +0 | +0 | +0 | +0 | +0 | +0  | +0  | +0  | +0  | +0  | +0  | -0  |
| 2                  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 3                  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 4                  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 5                  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 6                  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 7                  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 8                  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 9                  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 10                 | +0 | +0 | +0 | +0 | +0 | +0  | +0  | +0  | +0  | +0  | +0  | -0  |
| 11                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 12                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 13                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 14                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 15                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 16                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 17                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 18                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 19                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 20                 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1  | +1  | +1  | +0  | +0  | +0  | -0  |
| 21                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 22                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 23                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 24                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 25                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 26                 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 27                 | 2  | 2  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 28                 | 2  | 2  | 2  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 29                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 1  | 1   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 30                 | +2 | +2 | +2 | +2 | +1 | +1  | +1  | +1  | +1  | +0  | +0  | -0  |
| 31                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 1   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 32                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 1   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 33                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 1   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 34                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 35                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 36                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 37                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 38                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 39                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 1   | 1   | 1   | 0   | 0   | 0   |
| 40                 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2  | +2  | +1  | +1  | +0  | +0  | -0  |
| 41                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 0   | 0   |
| 42                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 0   | 0   |
| 43                 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 0   | 0   |
| 44                 | 3  | 3  | 3  | 2  | 2  | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 0   | 0   |
| 45                 | 3  | 3  | 3  | 2  | 2  | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 0   | 0   |
| 46                 | 3  | 3  | 3  | 2  | 2  | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 0   | 0   |
| 47                 | 3  | 3  | 3  | 3  | 2  | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 0   | 0   |
| 48                 | 3  | 3  | 3  | 3  | 2  | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 0   | 0   |
| 49                 | 3  | 3  | 3  | 3  | 2  | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 0   | 0   |
| 50                 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +2  | +2  | +2  | +1  | +0  | +0  | -1  |

malen Lösung auf die Normaltemperatur von 15° C. Kubikzentimeter.)<sup>1)</sup>

| 17° | 18° | 19° | 20° | 21° | 22° | 23° | 24° | 25° | 26° | 27° | 28° | 29° | 30° |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| -0  | -0  | -0  | -0  | -0  | -0  | -0  | -0  | -0  | -0  | -0  | -0  | -0  | -0  |
| 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   |
| 0   | 0   | 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   |
| 0   | 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
| 0   | 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 3   |
| -0  | -0  | -0  | -1  | -1  | -1  | -1  | -1  | -2  | -2  | -2  | -2  | -3  | -3  |
| 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 3   |
| 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 3   | 3   | 4   |
| 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 3   | 3   | 4   |
| 0   | 0   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 3   | 4   | 4   |
| 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 3   | 4   | 4   | 4   |
| 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   |
| 0   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   | 5   |
| 0   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 7   | 3   | 3   | 4   | 4   | 4   | 5   | 5   |
| 0   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   | 5   | 6   |
| -0  | -1  | -1  | -1  | -2  | -2  | -3  | -3  | -4  | -4  | -4  | -5  | -5  | -6  |
| 0   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   | 5   | 6   | 6   |
| 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   | 5   | 6   | 7   |
| 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   | 5   | 6   | 6   | 7   |
| 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 3   | 3   | 4   | 5   | 5   | 6   | 6   | 7   | 8   |
| 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 3   | 3   | 4   | 5   | 5   | 6   | 6   | 7   | 8   |
| 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | 3   | 4   | 4   | 5   | 5   | 6   | 7   | 7   | 8   |
| 1   | 1   | 2   | 2   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   | 6   | 6   | 7   | 8   | 8   |
| 1   | 1   | 2   | 2   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   | 6   | 6   | 7   | 8   | 9   |
| -1  | -1  | -2  | -2  | -3  | -3  | -4  | -5  | -5  | -6  | -7  | -7  | -8  | -9  |
| 1   | 1   | 2   | 2   | 3   | 3   | 4   | 5   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 9   |
| 1   | 1   | 2   | 2   | 3   | 4   | 4   | 5   | 6   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
| 1   | 1   | 2   | 2   | 3   | 4   | 4   | 5   | 6   | 7   | 7   | 8   | 9   | 10  |
| 1   | 1   | 2   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  |
| 1   | 1   | 2   | 3   | 3   | 4   | 5   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  |
| 1   | 1   | 2   | 3   | 3   | 4   | 5   | 6   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  |
| 1   | 1   | 2   | 3   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  |
| 1   | 2   | 2   | 3   | 4   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 9   | 10  | 12  |
| 1   | 2   | 2   | 3   | 4   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |
| -1  | -2  | -2  | -3  | -4  | -4  | -5  | -6  | -7  | -8  | -9  | -10 | -11 | -12 |
| 1   | 2   | 2   | 3   | 4   | 5   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |
| 1   | 2   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 6   | 7   | 8   | 9   | 11  | 12  | 13  |
| 1   | 2   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  |
| 1   | 2   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  |
| 1   | 2   | 3   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 13  | 14  |
| 1   | 2   | 3   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 12  | 13  | 14  |
| 1   | 2   | 3   | 4   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 1   | 2   | 3   | 4   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 6   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 14  | 15  |
| -1  | -2  | -3  | -4  | -5  | -6  | -6  | -8  | -9  | -10 | -11 | -12 | -14 | -15 |

<sup>1)</sup> Berechnet nach der Tabelle Seite 414.

Tabelle zur Reduktion des Volums von Wasser- und Normallösungen auf die Normaltemperatur von 15° C nach W. Schlösser.<sup>1)</sup>

| Temperatur     | Wasser n.<br>10 n. Lösungen | 1/1 n. HCl. | 1/1 n. Oxals. | 1/1 n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1/1 n. HNO <sub>3</sub> | 1/1 n. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1/1 n. NaOH |
|----------------|-----------------------------|-------------|---------------|---------------------------------------|-------------------------|--|-------------|
| 5 <sup>0</sup> | + 0·60                      | + 1·26      | + 1·33        | + 1·94                                | + 2·00                  | + 2·03                                 | + 2·18      |
| 6              | 0·60                        | 1·18        | 1·25          | 1·79                                  | 1·84                    | 1·87                                   | 1·99        |
| 7              | 0·59                        | 1·10        | 1·16          | 1·63                                  | 1·68                    | 1·69                                   | 1·80        |
| 8              | 0·56                        | 1·00        | 1·05          | 1·46                                  | 1·50                    | 1·50                                   | 1·60        |
| 9              | 0·52                        | 0·88        | 0·94          | 1·28                                  | 1·31                    | 1·31                                   | 1·39        |
| 10             | 0·46                        | 0·76        | 0·81          | 1·09                                  | 1·11                    | 1·11                                   | 1·18        |
| 11             | 0·40                        | 0·63        | 0·67          | 0·89                                  | 0·91                    | 0·90                                   | 0·96        |
| 12             | 0·33                        | 0·48        | 0·52          | 0·68                                  | 0·69                    | 0·69                                   | 0·73        |
| 13             | 0·22                        | 0·33        | 0·35          | 0·46                                  | 0·46                    | 0·47                                   | 0·50        |
| 14             | + 0·12                      | + 0·17      | + 0·18        | + 0·23                                | + 0·23                  | + 0·24                                 | + 0·25      |
| 15             | 0·00                        | 0·00        | 0·00          | 0·00                                  | 0·00                    | 0·00                                   | 0·00        |
| 16             | - 0·13                      | - 0·18      | - 0·20        | - 0·24                                | - 0·25                  | - 0·24                                 | - 0·25      |
| 17             | 0·27                        | 0·36        | 0·40          | 0·49                                  | 0·50                    | 0·49                                   | 0·51        |
| 18             | 0·42                        | 0·56        | 0·61          | 0·75                                  | 0·76                    | 0·75                                   | 0·78        |
| 19             | 0·59                        | 0·76        | 0·82          | 1·02                                  | 1·03                    | 1·02                                   | 1·05        |
| 20             | - 0·76                      | - 0·97      | - 1·05        | - 1·30                                | - 1·30                  | - 1·29                                 | - 1·33      |
| 21             | 0·95                        | 1·19        | 1·29          | 1·58                                  | 1·58                    | 1·57                                   | 1·62        |
| 22             | 1·94                        | 1·41        | 1·54          | 1·86                                  | 1·87                    | 1·85                                   | 1·92        |
| 23             | 1·35                        | 1·64        | 1·80          | 2·15                                  | 2·17                    | 2·14                                   | 2·23        |
| 24             | 1·56                        | 1·88        | 2·07          | 2·45                                  | 2·47                    | 2·44                                   | 2·54        |
| 25             | 1·79                        | 2·14        | 2·34          | 2·76                                  | 2·78                    | 2·75                                   | 2·85        |
| 26             | 2·02                        | 2·40        | 2·62          | 3·08                                  | 3·10                    | 3·06                                   | 3·17        |
| 27             | 2·27                        | 2·67        | 2·90          | 3·41                                  | 3·43                    | 3·38                                   | 3·50        |
| 28             | 2·52                        | 2·95        | 3·19          | 3·75                                  | 3·76                    | 3·70                                   | 3·83        |
| 29             | 2·75                        | 3·23        | 3·49          | 4·09                                  | 4·10                    | 4·04                                   | 4·17        |
| 30             | - 3·06                      | - 3·52      | - 3·82        | - 4·43                                | - 4·44                  | - 4·38                                 | - 4·52      |

Der Gebrauch der Tabelle ergibt sich aus folgenden Beispielen:

1. Man habe in einem auf 15° justierten Literkolben bei 25° eine 1/1 n. Natronlauge angesetzt, dann würde die Lösung bei 15° einen um 2·85 *ccm* kleineren Raum einnehmen; man müßte also, um normale Konzentration herzustellen, noch 2·85 *ccm* Wasser zusetzen.

<sup>1)</sup> W. Schlösser, Ch. Ztg. 1905, S. 510.

2. Man habe bei einer Titration 47·35 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge bei 19° verbraucht; diese würden bei der Normaltemperatur einen Raum von  $47\cdot35 - \frac{47\cdot35\cdot0\cdot76}{1000} = \text{ccm } 47\cdot35 - 0\cdot04 = 47\cdot31 \text{ ccm}$  einnehmen.

3. Hätten wir z. B. bei 25° 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Kochsalzlösung dargestellt, so würde diese Lösung bei 15° nach Seite 414 ein Volum von  $1000 - 1\cdot79 = 998\cdot21 \text{ ccm}$  einnehmen. Sie ist zu stark, denn sie enthält ebensoviel Chlornatrium als in 1000 *ccm* enthalten sein sollten; 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 1·0018 *ccm* einer richtigen, bei 15° hergestellten Lösung.

Man nennt diese Zahl den Faktor der Lösung, denn mit ihr multipliziert, ergeben die verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter die entsprechende Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  normaler Lösung.

Ebenso ist bei der späteren Verwendung der Normallösungen das verbrauchte Volum bei allen feineren Analysen auf die Normaltemperatur zu reduzieren. Diese Reduktion erfolgt für  $\frac{1}{10}$  n-Lösungen, mit Hilfe der Tafel auf S. 412, 413, für stärkere Lösungen wie angegeben nach Tafel S. 414.

Hat man bei 25° C beispielsweise 20 *ccm*  $\frac{1}{10}$  Normallösung zu einer Analyse verwendet, so entsprechen diese bei der Normaltemperatur von 15° :  $20 - 0\cdot04 \text{ ccm} = 19\cdot96 \text{ ccm}$ . (vergl. S. 413).

Nun dienen Meßgeräte aber nicht nur zum Abmessen von Wasser, sondern auch von anderen, verdünnten und konzentrierten Flüssigkeiten. Es fragt sich deshalb, ob die durch Auswägung mit Wasser ermittelten Raumgehalte auch noch für Flüssigkeiten gelten, die in ihrer Zähigkeit, Adhäsion und Kapillarität merklich vom Wasser abweichen. Bei Geräten auf Einguß entsteht eine Abweichung im Raumgehalt nur durch eine andere Ausbildung des Meniskus; sie ist aber auch im ungünstigen Fall so klein, daß sie für die zu erreichende Genauigkeit nicht von Bedeutung ist. Für Geräte auf Ausguß ist diese sonst nur gelegentlich erörterte Frage von W. Schlösser und C. Grimm<sup>1)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Nach dieser bedarf es bei  $\frac{1}{10}$  n. Lösungen (mit Ausnahme von Jodlösung) keiner Korrektur. Bei Normallösungen höchstens bei Oxalsäure und Salzsäure; ferner bei laugenhaften Flüssigkeiten und bei Eisenchlorid (1 *ccm* = 0·012 Fe). Von konzentrierten Flüssigkeiten sind es namentlich spiritushaltige, bei denen die Abweichungen gegen den Wasserwert sehr erheblich werden. So flossen bei alkoholischer Seifenlösung nach Boutron und Boudet aus einer Pipette zu 100 *ccm* 255 *mm*, aus einer zu 25 *ccm* 103 *mm* weniger ab als von Wasser.

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 1906, S. 1071.

Ferner traten größere Abweichungen auf bei konzentrierten laugenhaften Flüssigkeiten und bei Säuren (von 95<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Schwefelsäure flossen aus einer Pipette zu 100 *ccm* sogar 442 *mm* und selbst aus einer zu 10 *ccm* noch 85 *mm* 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 Azidimetrie.
- 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 Normalensäure 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.

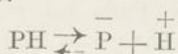
#### Indikatoren. <sup>1)</sup>

Die in der Alkalimetrie und Azidimetrie verwendeten Indikatoren sind meistens Farbstoffe, welche zu den sehr schwachen

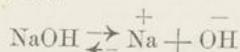
<sup>1)</sup> Vgl. auch Jul. Stieglitz: Theorie der Indikatoren, Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 210.

oder mittelstarken Säuren gehören; einige wenige Indikatoren sind schwache Basen. Damit ein Elektrolyt die Rolle eines Indikators übernehmen kann, muß er nach Ostwald<sup>1)</sup> 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 Hydroxyliionen dissoziiert ist:



so werden die Hydroxyliionen 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 Azidimetrie vorgeschlagene Zahl der Indikatoren ist eine sehr große. Ich werde aber hier nur die gebräuchlichsten besprechen, und zwar Methylorange, Lackmoid, dann Lackmus und Phenolphthalein.

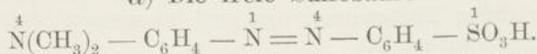
Die zwei ersten haben ausgesprochenen Säurecharakter, Lackmus ist eine schwache Säure und Phenolphthalein ist eine sehr schwache Säure.

<sup>1)</sup> Lehrbuch der allgem. Ch.

### 1. Methylorange. <sup>1)</sup>

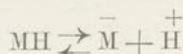
Unter „Methylorange“ versteht G. Lunge, der diesen Indikator zuerst empfahl, <sup>2)</sup> entweder die freie Sulfosäure des Benzolazodimethylanilins oder deren Natrium- oder Ammoniumsalz.

#### a) Die freie Sulfosäure.



Die freie Sulfosäure <sup>3)</sup> 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 hievon 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 elektrolytisch 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 zuffießen, bis die Lösung deutlich rot erscheint.

<sup>1)</sup> Im Handel kommt dieser Farbstoff unter verschiedenen Namen vor, wie Helianthin, Organe III, Tropäolin D, Porisiers Orange III, Dimethylanilinorange, Mandarinorange und Goldorange.

<sup>2)</sup> B. B. II (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.

<sup>3)</sup> Vgl. Jul. Stieglitz, Chem. Zentralbl. 1904, S. 210.

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 Indikators, desto empfindlicher ist er. Dasselbe gilt natürlich von Indikatoren von basischem Charakter.

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 Methylorangellösung 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*  $\frac{n}{10}$  Alkali-

hydroxydlösung 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  $T \text{ ccm } \frac{n}{10}$  Alkalilösung  $T + t \text{ ccm}$  und

im letzten Falle genau  $T \text{ ccm } \frac{n}{10}$  Säure nötig haben.

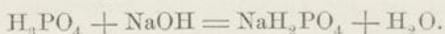
Methylorange ist also gegen Alkalien empfindlicher als gegen Säuren und doch pflegen viele die Titrationen mittels dieses Indi-

kators 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 Methylorangeindikators.

Man löst 0.02 g des festen Methylorange<sup>1)</sup> in 100 ccm heißem destillierten Wasser, läßt erkalten und filtriert etwa ausgeschiedene Sulfosäure ab.

Anwendung: Methylorange eignet sich zur Titration von starken Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 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  $\frac{1}{10}$  Nomallauge in reingelb umschlägt.

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



NaHSO<sub>3</sub> ist somit gegen Methylorange neutral.

Die schwachen Säuren, wie HCN, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, reagieren, wenn in mäßiger Menge vorhanden, gar nicht auf Methylorange. CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S 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.

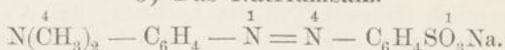
Die starken und schwachen Basen (NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>) lassen sich außerordentlich exakt mit Methylorange titrieren, ebenso die Aminbasen

<sup>1)</sup> 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.

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

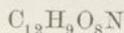
#### b) Das Natriumsalz.



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. 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, Azeton 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 Produktes 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.

### 3. 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.

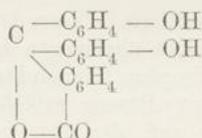
Der Lackmus kommt in kleinen Würfeln gemengt mit viel Kalziumkarbonat in den Handel; die Farbstoffe sind darin in Form von wasserlöslichen Kalisalzen vorhanden. Extrahiert man das käufliche Material mit Wasser, so erhält man eine Lösung von blauen und rotvioletten Farbstoffen, welche beim Ansäuern zwiebelrot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

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

#### 4. Phenolphthalein.

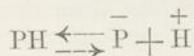


Vermöge der Hydroxylgruppen ist das Phenolphthalein eine ganz schwache Säure. Es ist nicht löslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist.

**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 zunimmt, daß ihre rote Farbe sichtbar wird. Durch Zusatz einer Spur von Säure, auch der allerschwächsten (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 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 Reagenz 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 kohlensäurehaltig, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man 100 *ccm* des Wassers mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und tropfenweise  $\frac{1}{10}$  n. Baryumhydroxydlösung zuffießen 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 zufügen 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 ist:



Danach wäre das  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  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 null Grad 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 null Grad 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 null Grad wieder verschwindet (Küster).

Kieselsäure scheint ohne Einfluß auf Phenolphthalein zu sein, da Alkalisilikate (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 Azidimetrie können mit zwei Indikatoren, nämlich Methylorange und Phenolphthalein gelöst werden. Für Näheres über zahllose andere Indikatoren verweise ich auf Dr. Fr. Glasers „Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie“, Wiesbaden 1901.<sup>1)</sup>

### Normallösungen.

Man hat viele Substanzen als Grundlage der Alkalimetrie und Azidimetrie vorgeschlagen, die alle mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen. Gay-Lussac war es, der zuerst empfahl, die Säuren auf chemisch reines kalziniertes Natriumkarbonat zu stellen, und die Einfachheit und Genauigkeit dieser Methode wird von keiner anderen übertroffen<sup>2)</sup>; 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, filtiert rasch in einen ca. 2 l fassenden Erlenmeyerkolben von jenenser Glas, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd<sup>3)</sup> und verschließt hierauf mit einem einfach durchbohrten Gummipfropfen, durch welchen

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

<sup>2)</sup> Ebenso genau lassen sich die Säuren mittels Natriumoxalat nach Sörensen einstellen. Vergl. Seite 464.

<sup>3)</sup> Vor dem Eintreten in den Erlenmeyer-Kolben, passiert das Kohlendioxyd eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickte Waschflasche.

ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht und verbindet letzteres mittels eines langen Kautschukschlauches mit einem Kippischen 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 Grad ab, bringt den dicken Kristallbrei auf eine mit einem Filter von gehärtetem 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 Grad abgekühltem und mit Kohlendioxyd gesättigtem, destilliertem Wasser zurück in den Erlenmeyer-Kolben, 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 = 36.458 *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. 267) und erhitzt, unter häufigem Umrühren des Tiegelinhalts mit einem kurzen dicken Platindraht, den man die ganze Zeit im Tiegel beläßt,<sup>1)</sup> ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde über kleinem Flämmchen, so daß nur der Boden dunkel rotglühend 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 erhalten und wägt, erhitzt wieder etc. und überzeugt sich durch eine zweite, eventuell dritte Wägung von der Gewichtskonstanz.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Wegen der Hitze kann man selbstverständlich den Platindraht nicht mit den Fingern anfassen; man halte ihn daher mit einer mit Platinspitze versehenen Zange.

<sup>2)</sup> Wenn man dennoch befürchtet hiebei einen geringen Verlust an Kohlendioxyd zu erleiden, was aber kaum der Fall ist, so kann man nach Lunge-Büeckmann, Chem. techn. Untersuchungsmeth. Bd. I., 5. Aufl. S. 99

Nun wägt man in einem Wägegläschen mit eingeschliffenem Stöpsel eine Menge ab, die 35—40 *ccm* der Normalsalzsäure zur Neutralisation erfordert,<sup>1)</sup> also ca. 2 *g*. Diese Sodamenge löst man 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 Sodalösung 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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. 409)

1000 *ccm* davon  $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{106 \cdot 10}{2} = 53 \cdot 05$  *g* Natriumkarbonat neutralisieren und daher die abgewogenen 2·1132 *g* nach dem Ansatz:

$$53 \cdot 05 : 1000 = 2 \cdot 1132 : x$$

$$x = \frac{2113 \cdot 2}{53 \cdot 05} = 39 \cdot 83 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ Normalsäure}$$

von 15° C zur Neutralisation erfordern. Diese nehmen aber nach Seite 414 bei 19° C ein Volum von 39·86 *ccm*<sup>2)</sup> 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 39·86 — 39·20 = 0·66 *ccm* Wasser hinzufügen, um sie normal zu machen, und zu 1 *l*:

$$39 \cdot 2 : 0 \cdot 66 = 1000 : x$$

$$x = \frac{660}{39 \cdot 2} = 16 \cdot 84 \text{ ccm Wasser.}$$

das Natriumbikarbonat  $\frac{1}{2}$  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  $\frac{1}{2}$  Stunde, so daß das im Sand neben dem Tiegel stehende Thermometer nie über 300° steigt.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Nach der Tabelle Seite 414 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 = 39·86 *ccm*.

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 16·8 *ccm* Wasser zuffießen, 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:

$$40\cdot15 : 40\cdot10 \frac{1}{1} \text{ n.} = 1 : x$$

$$x = \frac{40\cdot10}{40\cdot15} = 0\cdot9988.$$

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 Volumens der Normallösung auf genau das doppelte Volumen.

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.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 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.

### Normalsalpetersäure und Schwefelsäure

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

#### $\frac{1}{10}$ n. Normaloxalsäure.

1000 ccm enthalten:  $\frac{C_2O_4H_2 + 2 H_2O}{20} = \frac{126 \cdot 048}{20} = 6 \cdot 3024 \text{ g.}$

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.

Die Hauptverunreinigungen der käuflichen Oxalsäure sind Kalzium- und Kaliumoxalat. Um diese zu entfernen, löst man nach Cl. Winkler<sup>1)</sup> 500 g der reinsten käuflichen Säure in 500 g siedender reiner Salzsäure vom spezifischen Gewichte 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:  $C_2O_4H_2 + 2 H_2O$ . 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. 414 angegebenen Tabelle die noch nötige Wassermenge hinzu. Die Prüfung dieser Lösung geschieht durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge (vgl. S. 430) und mit  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung (vgl. S. 464).

*Prüfung für die  
von Steiner & Söhne  
K. u. M. in  
Hildesheim*

<sup>1)</sup> Praktische Übungen in der Maßanalyse, 3. Aufl., S. 69.

### Normalnatronlauge

1000 *ccm* enthalten: 1 NaOH = 40·058 *g*.

Man wägt ca. 46 *g* des reinsten käuflichen Ätznatrons auf einer gewöhnlichen Handwage 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 Titrationen 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

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:

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

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 verdünnteren Lösungen.

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

#### Titrierung der kohlenensäurehaltigen 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,<sup>1)</sup> 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 Kohlensäure, entgegen den früheren Ansichten ebenfalls färbend auf das Methylorange wirkt.<sup>2)</sup>

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 weiter 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 kohlensäurehaltiger 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.

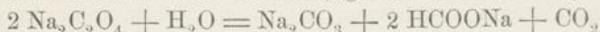
Bemerkung. Früher pflegte ich das Kochen der Lösung über freier Flamme vorzunehmen. Ich habe das aber ganz aufgegeben, seit Herr Christie in diesem Laboratorium die Beobachtung machte,

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

<sup>2)</sup> Küster, Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII (1897, S. 134).

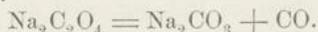
daß es so fast unmöglich ist, den Endpunkt zu erreichen. Immer kehrt beim weiteren Erhitzen der rote Farbenton wieder.

Ganz dasselbe beobachtete Sørensen,<sup>1)</sup> 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.

#### Darstellung von kohlenstofffreien Natronlauge.

Dies geschieht am besten nach Küster.<sup>2)</sup> 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 kohlenstofffreien Luftstrome ausgekochtes, also vollkommen kohlenstofffreies Wasser, reagenzglasweise hinzu. Der Alkohol kocht beinahe ganz fort, und um ihn vollends zu vertreiben, setzt man, indem man gleichzeitig einen kohlenstofffreien Luftstrom durchleitet, das Kochen so lange fort, bis der Geruch des Alkohols vollständig verschwunden ist. Nun verdünnt man rasch durch Zusatz von kohlenstofffreiem Wasser, gießt unverzüglich in einen Literkolben und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Diese Lösung gibt beim Titrieren mit Phenolphthalein in der Kälte<sup>3)</sup> und in der Wärme genau dieselben Resultate. Auch durch Titrieren mit Methylorange erhält man, wenn die orange Nuance als Endpunkt gewählt wird, dasselbe Resultat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1903, S. 352.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII (1897), S. 134.

<sup>3)</sup> Vorausgesetzt ist, daß die Salzsäure mit im kohlenstofffreien Luftstrome ausgekochtem (also kohlenstofffreiem) Wasser bereitet wurde, sonst verbraucht man etwas zu wenig Salzsäure, wenn man auf Entfärbung der mit Phenolphthalein versetzten Lösung in der Kälte titriert.

Eine solche kohlensäurefreie Natronlauge zieht rasch Kohlen- säure an. Um dies zu verhindern, verbindet man die Vorratsflache, wie aus Fig. 78 ersichtlich, einerseits mit einem Natronkalkrohr *N*, anderseits mittels der Röhren *p* und *r* mit der Bürette. Die Füllung der Bürette geschieht durch Öffnen des Glasabhahnes *a*. In dieser Weise läßt sich die Lauge längere Zeit kohlensäurefrei aufbewahren. Um zu erkennen, ob die Lösung nach längerer Zeit Kohlensäure angezogen hat, führt man zwei parallele Titrationen, die eine in der Kälte, die andere in der Wärme aus, unter Anwendung von Phenol- phtalein. Stimmen die Resultate überein, so ist die Lösung kohlen- säurefrei. Im entgegengesetzten Falle bereitet man eine frische Lösung, oder bestimmt nach Seite 439 den Kohlensäuregehalt derselben und bringt bei der Analyse eine ent- sprechende Korrektur an.

In vielen Fällen ist es vor- teilhafter, sich einer  $\frac{1}{10}$  normalen Baryumhydroxydlösung zu bedienen, die, solange sie klar bleibt, kohlen- säurefrei ist.

#### Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normalbaryt- lösung

$$1000 \text{ ccm enthalten } \frac{\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}}{20}$$

$$= \frac{315 \cdot 544}{20} = 15 \cdot 7772 \text{ g.}$$

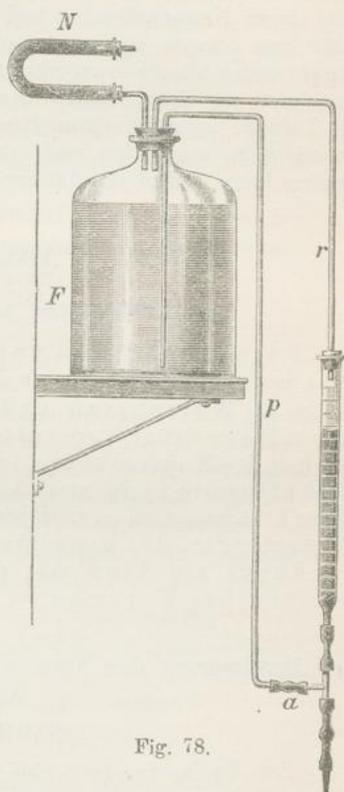


Fig. 78.

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 g<sup>1)</sup> 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.

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

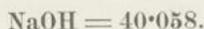
Nun läßt man die Flasche 2 Tage lang stehen, damit sich der Niederschlag von Baryumkarbonat vollständig absetzt, hebt die klare überstehende Lösung in die Vorratsflasche, durch welche man zuvor 2 Stunden lang einen kohlenstofffreien<sup>1)</sup> Luftstrom geleitet hat und verbindet die Flasche, wie in Fig. 78 ersichtlich, sofort mit einem Natronkalkrohre und mit der Bürette. Zur Titerstellung mißt man 50 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure in einen Erlenmeyerkolben ab, titriert unter Zusatz von Phenolphthalein 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.

## Alkalimetrie.

### 1. Bestimmung von Alkalihydroxyden.

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

#### a) Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes von käuflichem Ätznatron.



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.

<sup>1)</sup> Dies ist notwendig, sonst trübt sich das klare Barytwasser sofort beim Einfließen in die Flasche.

Da 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure 4·0058 *g* NaOH entsprechen, so entspricht

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Säure } \frac{4\cdot0058}{1000} = 0\cdot0040058 \text{ g NaOH und}$$

$$28\cdot66 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Säure entsprechen } 0\cdot0040058 \cdot 28\cdot66 =$$

$$= 0\cdot1148 \text{ g NaOH.}$$

Diese Menge NaOH war aber in 25 *ccm*, resp. in 0·11656 *g* festem Natriumhydroxyd enthalten, woraus sich der Prozentgehalt berechnet zu:

$$0\cdot11656 : 0\cdot1148 = 100 : x$$

$$x = \frac{11\cdot48}{0\cdot11656} = 98\cdot49\% \text{ NaOH.}$$

**b) Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes einer Natronlauge.**

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

$$1000 \text{ ccm} = \frac{\text{NaOH}}{2} = 20\cdot029 \text{ g NaOH.}$$

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:

$$100 \text{ g} : 25\cdot8 = 128\cdot5 : x$$

$$x = 33\cdot153 \text{ g NaOH (in 100 ccm Lauge).}$$

Da nun in 1 *l*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge 20·029 *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:

$$100 : 33\cdot153 = x : 20\cdot029$$

$$x = \frac{20029}{33\cdot153} = 60\cdot42 \text{ ccm.}$$

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:

$$\text{Da } 1000 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. Säure} = \frac{\text{NaOH}}{2} = 20\cdot029 \text{ g NaOH entsprechen,}$$

so entspricht 1 *ccm* Säure 0.020029 *g* NaOH, und 24.3 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Säure entsprechen  $0.020029 \cdot 24.3 = 0.4867$  *g* NaOH.

25 *ccm* der verdünnten Lauge enthalten also 0.4867 *g* NaOH, und 1000 *ccm* der verdünnten Lauge (= 60 *ccm* der ursprünglichen Lauge), enthalten  $0.4867 \cdot 40 = 19.47$  *g* NaOH, und 100 *ccm* der ursprünglichen Lauge enthalten:

$$60 : 19.47 = 100 : x$$
$$x = \frac{1947}{60} = 32.45 \text{ g NaOH.}$$

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

In unserem Falle erhalten wir:

$$\frac{32.45}{1.285} = 25.25\% \text{ NaOH.}$$

Bemerkung: Die Titration der Alkalihydroxyde, unter Anwendung von Phenolphthalein, 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 NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, letzteres in NaOH ausgedrückt, aus. Zur genaueren Bestimmung des Alkalihydroxyds neben Alkalikarbonat vgl. Seite 438.

#### c) Bestimmung des Ammoniakgehalts 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 51, <sup>1)</sup> 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 51 beschrieben. Man titriert die überschüssige Säure unter Anwendung von Methylorange 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

<sup>1)</sup> Noch besser verwendet man den in Fig. 68, S. 343 abgebildeten Apparat.

zwar der Bequemlichkeit halber so viel, wie das Grammäquivalent des  $\text{NH}_3$  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. 51), 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. Salzsäure auf, titriert den Überschub der Säure mit  $\frac{1}{2}$  n. Lauge zurück 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  $\text{NH}_3$  und in Prozenten:

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

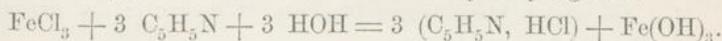
$$x = \frac{(60 - t) \cdot 0.8517}{1.7034} = \frac{60 - t}{2} = \% \text{ NH}_3$$

#### e) Titrierung der Pyridinbasen

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

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

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:



Fügt man nun vorsichtig, unter beständigem Umrühren, Normalschwefelsäure bis zum Wiederauflösen des Ferrihydroxyds hinzu, so entspricht je 1 ccm der Normalssäure  $\frac{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}{1000} = 0.07905$  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 Normal-Schwefelsäure 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 gelbgewordene Lösung auf Braunrot weiter titriert.<sup>1)</sup> Unter Anwendung von Phenolphthalein lassen sich die Karbonate der Alkalien sehr genau in der Hitze titrieren. (Vgl. S. 430.) Nach Warder<sup>2)</sup> verhält sich Natriumbikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) 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:



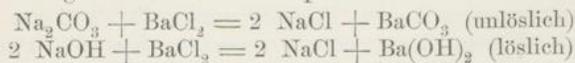
Läßt man die Säure zu der Karbonatlösung fließen, so entweicht stets ein Teil der Bikarbonatkohlensäure, so daß man bis zur Entfärbung zu viel Säure zusetzen muß. Hingegen erhält man richtige Resultate, wenn man die Titration bei  $0^\circ \text{C}$  bei Gegenwart von  $\text{NaCl}$  ausführt. Vgl. S. 425. Dieser Umstand ist wichtig, weil wir dadurch eine bequeme Methode erhalten, um Alkalikarbonate neben Hydroxyden und Bikarbonaten zu bestimmen.

### 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

<sup>1)</sup> Küster empfiehlt bei der Titration von Carbonaten mit Methylorange, sich einer Vergleichslösung zu bedienen, die hergestellt wird durch Sättigen eines gleichen Volumens 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.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 21, S. 102.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII, S. 140 ff.

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  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in  $\text{BaCl}_2$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

20 ccm der Lösung enthalten demnach:

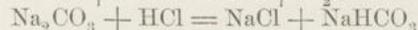
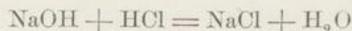
t · 0·0040058 g NaOH und

(T—t) · 0·005305 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

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 Volumen 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  $\text{BaCl}_2$  versetzten Lösung fließt, da sonst die Resultate falsch ausfallen, indem etwas Säure von dem Baryumkarbonat verbraucht wird.

#### b) Nach R. B. Warder.<sup>1)</sup>

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.

<sup>1)</sup> Amer. Ch. Journ. 3, Nr. 1 und Ch. News 43, S. 228.

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.<sup>1)</sup>

#### 4. Bestimmung von Alkalibikarbonaten.

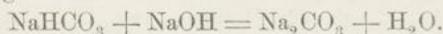
Man titriert, unter Anwendung von Methylorange, in der Kälte mit Säure auf Braunrot oder mit Phenolphthalein in der Hitze, bis die durch Säure entfärbte Lösung durch Kochen mit mehr gerötet wird (vgl. S. 430.)

#### 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 Überschub an Natriumhydroxyd, der nach 3 bestimmt wird. Wir setzen also BaCl<sub>2</sub> 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* Na<sub>1</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> verbrauchen T *ccm* 1/10 n. Säure für Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub>

25 *ccm* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> + T<sub>1</sub> *ccm* 1/10 n. NaOH + BaCl<sub>2</sub> verbrauchen t *ccm* 1/10 n. Säure für NaOH Überschub.

<sup>1)</sup> Ganz exakt ist diese Methode nicht, weil auch das NaHCO<sub>3</sub> in geringem Grade hydrolysiert wird, weshalb man stets etwas zu viel Säure verbraucht, wodurch das NaOH zu hoch, das Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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.

25 *ccm*  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  verbrauchen daher  $(T_1 - t) \frac{1}{10}$  n. Säure für  $\text{NaHCO}_3$  und  $T - (T_1 - t) \frac{1}{10}$  n. Säure für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

25 *ccm* der Lösung ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ) enthalten demnach:

$(T_1 - t) \cdot 0.0084058 \text{ g NaHCO}_3$   
 $(T - T_1 + t) \cdot 0.005305 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ .

Bemerkung: Um sicher zu sein, daß genügend Natriumhydroxydlösung vorhanden ist, verwendet man ebensoviel *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lauge, als *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure zur Bestimmung der Gesamtalkalität verbraucht wurden; es ist daher  $T = T_1$  und infolgedessen  $t$  gleich dem Überschusse an Lauge, welcher zugleich der vorhandenen Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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.<sup>1)</sup>

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  $(T - 2t)$  *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 Erkalten, unter Anwendung von Methylorange als Indikator, den Überschub an Säure mit titrierter Lauge zurück.

#### 8. Bestimmung von Erdalkalioxyd neben Erdalkalikarbonat.

Es soll z. B. der Gehalt eines gebrannten Kalkes an Kalziumoxyd und an Kalziumkarbonat ermittelt werden. Man zerschlägt eine größere Menge des gebrannten Kalkes zu erbsengroßen Stücken und wägt hievon genau 14 *g* ab, löscht mit ausgekochtem Wasser,

<sup>1)</sup> Amer. Ch. Journ. 3, Nr. 1 und Chem. News. 43, S. 228.

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 Gesamtkalziums: 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 Kalziumoxyd und das Kalziumkarbonat in 50 *ccm* der Lösung zu neutralisieren.

Bestimmung des Kalziumoxyds: 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 Kalziumoxyd 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:

$$\text{CaO} = t_1 \cdot 0.002805 \text{ g}$$

$$\text{CaCO}_3 = [60 - (t + t_1)] \cdot 0.005005 \text{ g}$$

und in Prozenten:

$$0.14 : t_1 \cdot 0.002805 = 100 : x$$

$$x = \frac{t_1 \cdot 0.2805}{0.14} = \% \text{ CaO}$$

$$\text{und } 0.14 : [60 - (t + t_1)] \cdot 0.005005 = 100 : x_1$$

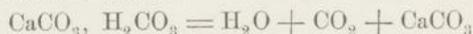
$$x_1 = \frac{[60 - (t + t_1)] \cdot 0.5005}{0.14} = \% \text{ CaCO}_3.$$

### 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 ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) 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 Kalziums, und zwar das

Kalziumbikarbonat, in der Mehrzahl der Fälle weitaus vorwiegen, so drückt man die Härte in Teilen Kalziumkarbonat oder Kalziumoxyd für 100.000 Teile Wasser aus. Enthält das Wasser in 100.000 Teilen 1 Teil Kalziumkarbonat, so sagen wir, das Wasser habe 1 Grad französische Härte; enthält es auf dasselbe Quantum Wasser n. Teile  $\text{CaCO}_3$ , so hat es n. französische Härtegrade.<sup>1)</sup> In Deutschland sind die deutschen Härtegrade üblich. Diese geben Teile  $\text{CaO}$  für 100.000 Teile Wasser an. Auch wenn Magnesiumsalze vorhanden sind, drückt man diese in äquivalenten Mengen  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaO}$  aus. Der dadurch verursachte Fehler ist verschwindend klein, da die Magnesiumsalze gegenüber den Kalziumsalzen nur in sehr kleiner Menge vorkommen. Erhitzt man ein Wasser, welches neben Kalziumbikarbonat noch Kalziumsulfat enthält, zum Sieden, so wird das erstere unter Abscheidung von Kalziumkarbonat zersetzt:



während das Kalziumsulfat 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 Kalziumsulfat, 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 Kalziumkarbonats.

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

Da 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure  $\frac{\text{CaCO}_3}{20} = 5.005 \text{ g CaCO}_3$  neutralisieren, so neutralisiert 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure 0.005005 *g*  $\text{CaCO}_3$  und 2.5 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure  $0.005005 \cdot 2.5 = 0.0125 \text{ g CaCO}_3$ .

100 *ccm* Wasser enthalten demnach 0.0125 *g*  $\text{CaCO}_3$  und somit 100.000 *ccm* Wasser 12.5 *g*  $\text{CaCO}_3$ .

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

Die vorübergehende Härte beträgt also 12·5 französische Grade, oder da:

$$\begin{array}{l} \text{CaCO}_3 \quad \text{CaO} \\ 100\cdot1 : 56\cdot1 = 12\cdot5 : x \\ x = \frac{56\cdot1 \cdot 12\cdot5}{100\cdot1} = 7\cdot0 \text{ deutsche Grade.} \end{array}$$

#### 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.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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 hierzu verwendet. Zur Fällung des Kalziumsulfats wurden somit  $10 - 8\cdot7 = 1\cdot3$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumkarbonat verwendet, entsprechend:

$1\cdot3 \cdot 0\cdot005 = 0\cdot0065$  g  $\text{CaCO}_3$  pro 100 *ccm* Wasser und 6·5 g  $\text{CaCO}_3$  pro 100·000 *ccm* Wasser.

Die bleibende Härte beträgt daher 6·5 französische Härtegrade oder  $6\cdot5 \cdot 0\cdot56 = 3\cdot64$  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.<sup>1)</sup>

#### 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.

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

**Ausführung:** Es liege eine salzsaure Kalziumchloridlösung 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, nicht, 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 Erdalkalimetalles.

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

### Azidimetrie.

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 es ist daher die erstere vorzuziehen.

#### 1. Bestimmung des Säuregehaltes von verdünnten starken Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

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 Bürette bis zur Gelbfärbung zufließen.

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

3. Man versetzt die abgemessene Probe der verdünnten Säure <sup>1)</sup> 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.

Die zu untersuchende Salzsäure hatte bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1.122, entsprechend ungefähr 24% HCl.

Nun entsprechen 1000 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge:  $\frac{\text{HCl}}{2} = \frac{36 \cdot 458}{2} =$

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

= 18·229 g HCl und 100 ccm  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge entsprechen 1·8239 g HCl. Wir sollten daher:

$$100 : 24 = x : 1·8229$$

$$x = \frac{182·29}{24} = 7·595 \text{ g der Salzsäure}$$

abwägen und auf 100 ccm verdünnen, und würden dann eine  $\frac{1}{3}$  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

$$\frac{8}{1·122} = 7·1 \text{ ccm ein. Wir tariieren ein Wäggläschen mit einge-}$$

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  $\frac{1}{2}$  n. Lauge, mithin würden 100 ccm der verdünnten Säure (= 7·9623 g der ursprünglichen Säure)  $25·8 \cdot 4 = 103·2$  ccm  $\frac{1}{2}$  n. Lauge verbrauchen, entsprechend:  $103·2 \cdot 0·018229 = 1·8813$  g HCl und in Prozenten:

$$7·9623 : 1·8812 = 100 : x$$

$$x = \frac{188·12}{7·9623} = 23·6\% \text{ HCl.}$$

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.<sup>1)</sup>

#### 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.

Die Lösung wird bereitet durch Auflösen von metallischem Zinn in Salzsäure und Oxydation des entstandenen Zinnchloritrs entweder mit Kaliumchlorat oder Kaliumnitrat. Das Präparat sollte

<sup>1)</sup> 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.

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 235 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 erhält die Lösung außer dem durch Natronlauge gemessenen Chlor noch das Chlor des verwendeten Kaliumchlorats oder Nitrats<sup>2)</sup> 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  $\frac{1}{2}$ -normaler Silberlösung. (Vergl. S. 534.)

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

<sup>2)</sup> Das Kaliumnitrat setzt sich mit der überschüssig vorhandenen Salzsäure zu Chlorid um und die überschüssige Säure wird nachher durch Eindampfen der Lösung möglichst vertrieben.

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 235 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 0.017725 g Chlor anzeigen, so zeigen  
20.06 ccm  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge:  $20.06 \cdot 0.017725 = 0.35556$  g  
Chlor an, entsprechend:  $41.67\%$  Cl  
20.34 ccm  $\frac{1}{2}$  n. Silberlösung zeigen:  $20.34 \cdot 0.017725 = 0.36053$  g  
Chlor an, entsprechend:  $42.25\%$  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:  $19.79 \cdot 0.017725 = 0.35078$  g  
Chlor an, entsprechend:  $41.84\%$  Cl  
und  
19.92 ccm  $\frac{1}{2}$  n. Silberlösung zeigen:  $19.92 \cdot 0.017725 = 0.35308$  g  
Chlor an, entsprechend:  $42.12\%$  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.

$$\begin{array}{l} 4 \text{ Cl} \quad \text{Sn} \\ 141.80 : 119.0 = 41.75^1) : x \\ x = 35.03\% \text{ Zinn statt } 34.73\%, \text{ gravimetrisch gefunden.} \end{array}$$

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.

## 2. Bestimmung des Säuregehaltes von rauchenden Säuren.

Höchst konzentrierte Säuren müssen stets abgewogen werden, weil sonst erhebliche Verluste durch Verdampfung entstehen. Das

<sup>1)</sup> 41.75 ist das Mittel aus den beiden durch Natronlauge gefundenen Werten.

Abwägen der Säure geschieht am besten in der Lunge-Reyschen Kugelhahnpipette (Fig. 79).

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 Verlängerungsrohre 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.

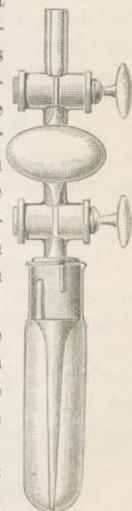


Fig. 79.

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.<sup>1)</sup> 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 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.

<sup>1)</sup> Auf diese Weise wird die schädliche Wirkung der fast nie fehlenden salpetrigen Säure vermieden (vgl. S. 421).

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 schmilzt 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  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_3$ -Gehalt, daß ein etwa 70<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iges Oleum resultiert. Zur Beförderung der Lösung erwärmt man auf 30—40<sup>0</sup> bei lose aufgesetztem Stöpsel. Das so erhaltene Oleum wird nun wie oben angegeben analysiert.

#### Berechnung des $\text{SO}_3$ -Gehaltes eines Oleums.

Die obige Titration gibt nur die Summe des  $\text{SO}_3$  an, also das der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und das freie  $\text{SO}_3$  + dem nie fehlenden  $\text{SO}_2$ . Man bestimmt daher in einer besonderen Probe das  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_3$  (also das der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und das freie  $\text{SO}_3$ ).

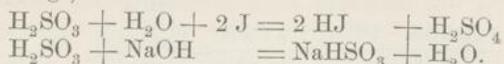
Was ist nun die der verbrauchten  $\frac{1}{10}$  n. Jodmenge äquivalente  $\frac{1}{2}$  n. Lauge?

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  $\text{SO}_2$  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- $\text{SO}_3$  nötige Menge der  $\frac{1}{2}$  n. Lauge zu erhalten. Dies ist falsch, wie

folgende Überlegung lehrt. Die Zersetzungsgleichungen von schwefeliger Säure und Jod einerseits und Natriumhydroxyd (bei Anwendung von Methylorange) andererseits sind:



Es zeigen demnach 2 G. At. Jod ebensoviel  $\text{SO}_2$  an, wie 1 G. Mol.  $\text{NaOH}$ , 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  $\text{SO}_2$  an. Die zur Neutralisation des Gesamt- $\text{SO}_3$  verbrauchte Lauge ist daher nicht  $T - \frac{t}{5}$ , sondern  $T - \frac{t}{10}$ .

Die Ausrechnung des  $\text{SO}_3$  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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erhalten wird. Nehmen wir die so gefundene Gesamtschwefelsäure  $p$ , so haben wir:

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ SO}_3 \\ x + y = 100 - a \\ x + my = p (\text{H}_2\text{SO}_4) \end{array}$$

woraus

$$y = \frac{p + a - 100}{m - 1} = \% \text{SO}_3$$

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

$$\text{In Gleichung 2 ist } m = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{SO}_3} = \frac{98.076}{80.06} = 1.2250$$

und  $m - 1 = 0.2250$ .

Beispiel:<sup>1)</sup>

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 .  
0.003203 = 0.017296 g  $\text{SO}_2 = 2.43\% \text{SO}_2 = a$ .

2. 100 *ccm* verbrauchten bei der Titration der Gesamtsäure mit Methylorange 34.40 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge.

Davon ab für  $\text{SO}_2$  0.54 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge,

bleibt 33.86 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge zu Neutralisation der Gesamtschwefelsäure:

<sup>1)</sup> Lunge, Zeitschr. f. angew. Ch. 1895, S. 221.

Diese entsprechen:  $33.86 \cdot 0.024519 = 0.83021 \text{ g } H_2SO_4$ , entsprechend  $116.73\% H_2SO_4 = p$ .

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

$$y = \frac{119.16 - 100}{0.2250} = \frac{19.16}{0.2250} = 85.15\% SO_3$$

und  $x = 100 - (85.15 + 2.43) = 12.42\% H_2SO_4$ .

Das Oleum besteht daher aus:

$$\begin{array}{r} H_2SO_4 = 12.42^1) \\ SO_3 = 85.15 \\ SO_2 = 2.43 \\ \hline 100.00 \end{array}$$

### Bereitung von Oleummischungen nach M. Gerster.

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

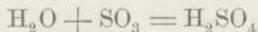
Es seien gegeben:

ein hochgradiges Oleum von  $a\%$  freiem  $SO_3$ ,

eine Schwefelsäure mit  $c\%$   $H_2SO_4$  und  $100 - c\%$  Wasser.

Gesucht ist ein Oleum von  $b\%$   $SO_3$  ( $b < a$ ).

Es sollen  $100 \text{ g}$  von Oleum A mit  $x \text{ g}$  von der Schwefelsäure gemischt werden, so daß ein Oleum B von  $b\%$   $SO_3$  resultiert. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß das Wasser der Schwefelsäure ( $100 - c$ )  $SO_3$  verbraucht, um  $100\%$ ige Schwefelsäure zu liefern:



$100 \text{ g}$  der zur Verfügung stehenden Schwefelsäure werden daher  $SO_3$  verbrauchen:

$$H_2O : SO_3 = (100 - c) : x$$

$$x = \frac{(100 - c) SO_3}{H_2O} = \frac{(100 - c) 80.06}{19.016} = 4.44 (100 - c).$$

$100 \text{ g}$  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:

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

$$x = \frac{100 (a - b)}{444 + b - 4.44 \cdot c} \text{ g } H_2SO_4.$$

<sup>1)</sup> 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.

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%  $\text{SO}_3$  enthalten.

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

$$x = \frac{100 (25\cdot5 - 19\cdot0)}{444 - 19\cdot0 - 4\cdot44\cdot98\cdot2} = \frac{650}{27} = 24\cdot07 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4$$

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%  $\text{SO}_3$  zu erhalten.

#### Titrierung von Salzen des Hydroxylamins\*.

Salzsaures Hydroxylamin verhält sich neutral gegen Methylorange und sauer gegen Phenolphthalein. Versetzt man daher eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Phenolphthalein 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 Phenolphthalein 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.

#### Fluorwasserstoffsäure.

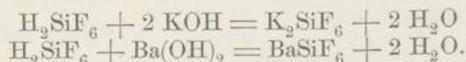
1000 *ccm* n. Lauge = HF = 20·008 g HF.

Fluorwasserstoffsäure läßt sich mit Alkalien bei Anwendung von Lackmus oder Methylorange nicht titrieren, leicht dagegen bei Anwendung von Phenolphthalein. 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 Phenolphthaleinlösung und titriert den Überschuß der Lauge mit titrierter Säure in der Hitze zurück (vgl. Winteler, Zeitschr. f. angew. Ch. 1902, S. 33).

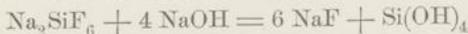
#### Kieselfluorwasserstoffsäure.

$$\begin{aligned} 1000 \text{ ccm n. KOH- oder Ba(OH)}_2\text{-Lösung} &= \frac{\text{H}_2\text{SiF}_6}{2} = \\ &= \frac{144\cdot416}{2} = 72\cdot208 \text{ g } \text{H}_2\text{SiF}_6. \end{aligned}$$

Die Kieselfluorwasserstoffsäure läßt sich nur mit Kalilauge oder Barytwasser bei Gegenwart von Alkohol, <sup>1)</sup> unter Anwendung von Phenolphthalein oder Lackmoid als Indikator, in der Kälte titrieren. Es bildet sich dabei das unlösliche Kalium- beziehungsweise Baryumsalz der Kieselfluorwasserstoffsäure, welches aus der alkoholischen Lösung ausgeschieden wird:



Versucht man die Titration mit Natronlauge auszuführen, so erhält man ganz unbrauchbare Zahlen, weil das lösliche Kieselfluornatrium gemäß der Gleichung:

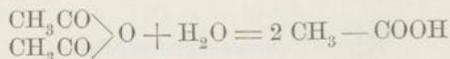


durch Natron weiter, aber nur allmählich, zersetzt wird, so daß man keinen deutlichen Endpunkt der Reaktion konstatieren kann.

#### Bestimmung von organischen Säuren.

Bei der Titration von organischen Säuren darf Methylorange als Indikator nicht verwendet werden, sondern statt dessen Phenolphthalein oder Lackmus. Ist gleichzeitig Kohlensäure anwesend, so muß man die Titration in der Hitze ausführen (vgl. S. 430.) Am besten ist es, die organische Säure mit kohlensäurefreiem Wasser zu verdünnen und nach Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{2}$  n. Barytwasser in der Kälte zu titrieren.

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

<sup>1)</sup> Man versetzt die zu titrierende Lösung mit dem gleichen Volum an absolutem Alkohol.

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:

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

woraus sich  $x$  berechnet zu:

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

Hierin ist  $m = \frac{2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = \frac{120.064}{102.048} = 1.17655$  und

$$\frac{1}{m-1} = 5.6641.$$

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)<sub>2</sub>-Lösung zur Neutralisation. Diese entsprechen aber:

$$181.76 \cdot 0.0060032 = 1.0911 \text{ g Essigsäure} = q.$$

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:

$$\begin{array}{l} 0.9665 : 0.7057 = 100 : x \\ x = 73.02\% \text{ Essigsäureanhydrid.} \end{array}$$

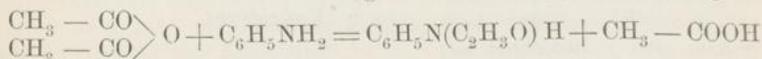
Das Präparat bestand daher aus:

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

Bemerkung. Essigsäureanhydrid wird auch durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ verseift. Man schüttelt die abgewogene Substanz in einen Kolben mit Wasser, bis keine Anhydrid-tropfen mehr zu erkennen sind und titriert hierauf die gebildete

Essigsäure mit Barytwasser, unter Anwendung von Phenolphthalein. 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 Azetanilid gibt:



während Essigsäure mit Anilin keine Azetanilidbildung eingeht. Man behandelt daher 2—3 g des käuflichen Essigsäureanhydrids in einem trockenen Wäagegläschen 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 Phenolphthalein hinzu und titriert die gebildete und schon vorhandene Essigsäure mit  $\frac{1}{2}$  n. Lauge.

Wir hätten dann:

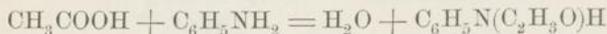
$$\begin{array}{rcl} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & \\ x & + & y = p \\ mx & + & y = q \text{ (Essigsäure)} \end{array}$$

woraus sich berechnet:

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

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

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:



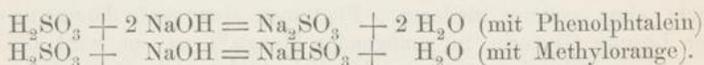
wodurch man naturgemäß zu wenig Essigsäure bei der Titration und infolgedessen viel zu hohe Werte für das Anhydrid findet. So fanden die Herren Dürsteler und Großmann in diesem Laboratorium in einem und demselben Präparat nach der Verseifungs-

methode 85·08<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und nach der Anilinmethode 99·73<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Anhydrid, also 14·65<sup>0</sup>/<sub>0</sub> 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 azidimetrischem Wege zu bestimmen (vgl. Analyse des Oleums, S. 450). Je nachdem nun die Titration unter Anwendung von Phenolphthalein oder Methylorange geschieht, erhält man einen durchaus verschiedenen Verbrauch an Alkali.

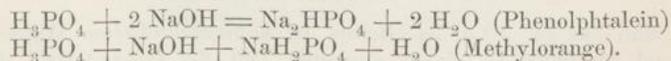


NaHSO<sub>3</sub> verhält sich sauer gegenüber Phenolphthalein, neutral gegen Methylorange. Man braucht daher, um die gleiche Menge schweflige Säure zu neutralisieren, doppelt so viel Natronlauge mit Phenolphthalein als mit Methylorange. Am genauesten fallen die Titrations bei Anwendung von Methylorange aus, weil die stets vorhandene Kohlensäure auf diesen Indikator fast ohne Einwirkung ist, während Phenolphthalein ganz bedeutend dadurch beeinflußt wird.

### Bestimmung der Orthophosphorsäure.

NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> verhält sich sauer zu Phenolphthalein, neutral zu Methylorange, während sich Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> neutral zu Phenolphthalein 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<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 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.

### 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 der Farbe zu konstatieren ist. Mit Phenolphthalein findet ein allmähliches Abblässen 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 Rosanuance 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 Jørgensen<sup>1)</sup> der Lösung Glycerin in genügender Menge<sup>2)</sup> 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 Gebrauch genau mit Natronlauge neutralisiert werden. Hauptbedingung für die Erlangung von richtigen Resultaten ist die völlige Abwesenheit von Kohlensäure.

#### Anwendung:

#### Bestimmung des Borsäuregehaltes eines kohlensäurefreien Alkaliborats.<sup>3)</sup>\*

Man löst ca. 30 g des Borats in kohlensäurefreiem 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

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Nahrungsm. IX, S. 389 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 5.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 549.

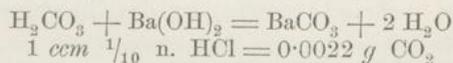
<sup>3)</sup> M. Hönig u. G. Spitz, Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 549.

freiem Zustand enthält, 2—3 Tropfen Phenolphthalein 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,<sup>1)</sup> um die Kohlensäure zu vertreiben, läßt erkalten, spült den Kühler in den Kolben aus und verfährt wie oben angegeben.

### Bestimmung der Kohlensäure.

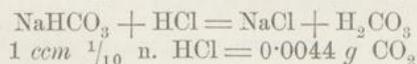
#### a) Bestimmung von freier Kohlensäure.

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



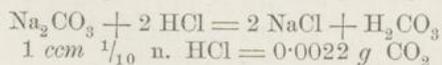
#### b) Bestimmung von Bikarbonatkohlensäure.

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



#### c) Bestimmung von Karbonatkohlensäure.

Man titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. HCl und Methylorange:<sup>2)</sup>



#### 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.

<sup>1)</sup> Der Kühler dient zum Zurückhalten etwa von den Wasserdämpfen mitgeführter Borsäure.

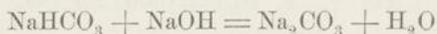
<sup>2)</sup> Erdalkalikarbonate werden in einem Überschusse von Normalensäure gelöst und die überschüssige Säure durch Normalalkali zurücktitriert.

Eine zweite Portion versetzt man mit Baryumchlorid <sup>1)</sup> im 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 freie Kohlensäure.<sup>2)</sup>

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

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

In der zweiten Portion 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  $T_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. NaOH und  $t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. HCl zur Zurücktitrierung des Überschusses der Lauge verwendet worden. ( $T_1 - t$ ) *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

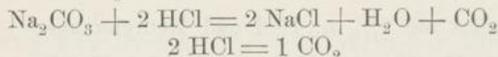
$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. NaOH} = 0.0044 \text{ g CO}_2$$

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

Zur Zersetzung des normalen Karbonats waren daher

$$T - (T_1 - t) = (T + t - T_1) \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. HCl nötig und}$$

da nach der Gleichung:



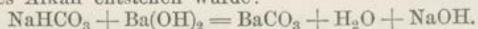
so zeigt  $1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. HCl} = 0.0022 \text{ g CO}_2$  an.

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

<sup>1)</sup> 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:



<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von Magnesiumsalzen ist diese Methode nicht anwendbar.

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 Silikate und Borate mitbestimmt werden, wodurch unter Umständen sehr grobe Fehler entstehen können. Die Tarasper Luciusquelle <sup>1)</sup> enthält in Wirklichkeit 4.63 g Bikarbonatkohlensäure, während die Titration 5.24 g Bikarbonatkohlensäure pro Kilogramm ergab, also eine Differenz von 0.61‰ CO<sub>2</sub>!

### Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes der Luft nach Pettenkofer.

Prinzip: Man behandelt ein größeres gemessenes Luftvolumen mit überschüssigem, titriertem Barytwasser, wodurch das Kohlendioxyd quantitativ unter Bildung von unlöslichem Baryumkarbonat absorbiert wird. Hierauf fügt man einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, läßt titrierte Salzsäure 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 CO<sub>2</sub> bei 0° und 760 mm Druck anzeigen. Eine solche Säure erhält man leicht durch Verdünnen von 224.7 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure auf 1 l. Die Barytlösung bereitet man sich ungefähr in derselben Stärke.<sup>2)</sup>

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, 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 Phenolphthalein hinzu und titriert sehr langsam unter beständigem Umrühren, mit der Salzsäure auf

<sup>1)</sup> 100 g Tarasper Wasser verbrauchten 119.07 ccm  $\frac{1}{10}$  n. HCl. Dem Alkaliborat und -Silikat 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 CO<sub>2</sub>‰ oder 4.63 g CO<sub>2</sub> pro Kilogramm.

<sup>2)</sup> Da ist zu berücksichtigen, daß 1 ccm CO<sub>2</sub> 0.001977 g wiegt.

farblos. Hiezu seien  $n$  *ccm* nötig und für 100 *ccm* Barytwasser 4  $\cdot$   $n$  *ccm* HCl. Gleichzeitig stellt man den Titer des Barytwassers mit der Salzsäure fest: 25 *ccm* Barytwasser verbrauchten  $N$  *ccm* Salzsäure, 100 *ccm* Barytwasser erfordern daher 4  $\cdot$   $N$  *ccm* Salzsäure.

Berechnung: Der Inhalt der Flasche sei =  $V$  *ccm* bei  $t^{\circ}$  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  $t^{\circ}$  und  $B$  *mm* Druck. Auf  $0^{\circ}$  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 +  $V_0$  *ccm* Luft erforderten 4  $n$  *ccm* HCl. Somit erforderten  $V_0$  *ccm* Luft 4  $(N - n)$  *ccm* HCl und diese entsprechen: 4  $(N - n) \cdot 0.25 = (N - n)$  *ccm*  $\text{CO}_2$  bei  $0^{\circ}$  und 760 *mm* Druck.

Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt pro 1 *l* Luft beträgt daher:

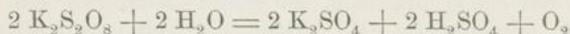
$$V_0 : (N - n) = 1000 : x$$

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

#### Perschwefelsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Kalilauge} = \frac{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}{20} = \frac{270.42}{20} = 13.521 \text{ g } \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8.$$

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



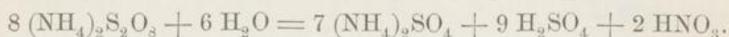
in neutrales Sulfat und freie Schwefelsäure, während Sauerstoff entweicht. Die gebildete Schwefelsäure läßt sich nun mit  $\frac{1}{10}$  n. KOH titrieren.

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. 483) erhaltenen überein, vorausgesetzt, daß das Salz nicht mit Kaliumbisulfat verunreinigt ist.

Bemerkung: Der Gehalt des Ammoniumsulfats 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-

von  $\frac{\text{O}}{2} = 8 \text{ g}$  Sauerstoff = 1 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:  $2 \text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + \text{O}_5$  (= 10 H).

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

Die zur Herstellung einer normalen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erforderliche Menge Kaliumpermanganat ergibt sich aus obiger Gleichung

$$\text{zu } \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158 \cdot 15}{5} = 31 \cdot 63 \text{ g.}$$

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 75 beschrieben worden.

### Titerstellung der Permanganatlösung.

#### 1. Mit Natriumoxalat nach Sørensen.<sup>1)</sup>

Das nach dem Verfahren von Sørensen gereinigte Natriumoxalat wird von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Zürich in

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1903, S. 352 u. 512.

einem hohen Grade von Reinheit geliefert, es enthält nur Spuren von Feuchtigkeit, die durch zweistündiges Erhitzen im Dampftrockenschranke und Erkaltenlassen im Exsikkator entfernt werden. Für gewöhnliche Zwecke kann man sich des Kahlbaumschen Präparats direkt bedienen. Was die Titerstellung der Permanganatlösung mittels Natriumoxalats betrifft, so löst man eine abgewogene Menge desselben in ca. 200 *ccm* Wasser von 70° C, fügt ca. 20 *ccm* doppelt normale Schwefelsäure hinzu und titriert mit Kaliumpermanganat auf Rot.

Um sich von der Reinheit des Materials zu überzeugen, erhitzt man eine abgewogene Probe der Substanz im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde über ganz kleiner Flamme, so daß der Boden des Tiegels kaum zum Glühen kommt. Dabei zerfällt das Natriumoxalat, unter Abscheidung von Kohlenstoff, in Natriumkarbonat. Nun läßt man den Tiegel erkalten, fügt 2—3 *ccm* destilliertes Wasser hinzu und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Hierauf stellt man den Tiegel schief auf ein Dreieck und erhitzt sehr sorgfältig, indem man die Flamme beständig hin und her bewegt. Nach ca. 10 Minuten verglimmt, ohne daß die Soda schmilzt, die Kohle vollständig.<sup>2)</sup> Nach dem Erkalten löst man den Inhalt in heißem Wasser, spült Tiegel und Deckel gehörig ab, läßt erkalten und titriert nach dem Vorschlage Langes<sup>3)</sup> mit auf Soda eingestellter  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure entsprechen: 6.705 g  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Bemerkung: Das Natriumoxalat kristallisiert ohne Wasser, ist nicht hygroskopisch und eignet sich daher vorzüglich zur Titerstellung von Permanganatlösungen. Es hat vor der Oxalsäure den Vorteil, daß man es durch schwaches Glühen leicht in Karbonat überführen, dieses mit auf Soda eingestellter Salzsäure titrieren und so auf Reinheit prüfen kann, während bei der Oxalsäure die zeitraubende Titration mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein vorgenommen werden muß. Sørensen empfiehlt auch das Natriumoxalat als „Ursubstanz“ zur Einstellung von Normalsäuren anzuwenden. Lunge findet hierin keinen Vorteil gegenüber der Anwendung von Soda.<sup>4)</sup>

## 2. Mit Oxalsäure.

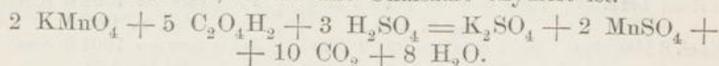
Eine wirklich reine  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure (vgl. S. 429) eignet sich ganz vortrefflich zur Titerstellung der Permanganatlösung. Man

<sup>2)</sup> Ohne die verkohlte Masse mit Wasser zu behandeln, wie oben beschrieben, dauert es viel länger, um die Kohle vollständig zu verbrennen und man bedarf auch hierzu einer bedeutend höheren Hitze.

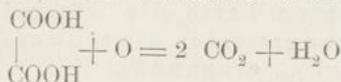
<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 14.

<sup>4)</sup> loc. cit.

pipettiert 25 *ccm* derselben in ein Becherglas ab, fügt 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) hinzu, verdünnt mit Wasser von 70° auf ca. 200 *ccm* und läßt die Permanganatlösung, aus einer Bürette mit Glashahn, unter beständigem Umrühren zufließen. Anfangs bleibt die Lösung mehrere Sekunden rot, dann wird sie farblos und von nun an wird jeder Tropfen Permanganat rasch entfärbt. Die rote Farbe bleibt bestehen, sobald alle Oxalsäure oxydiert ist.



Da zur Oxydation von 1 G.-Mol. Oxalsäure nach der Gleichung:

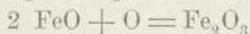


1 G.-At. Sauerstoff erforderlich ist und 1 *l*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure  $\frac{1}{20}$  G.-Mol. Oxalsäure enthält, so entsprechen 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure  $\frac{1}{20}$  G.-At. Sauerstoff = 0.8 *g* und 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure = 0.0008 *g* Sauerstoff. Hat man zur Oxydation von 25 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure 24.3 *ccm* Permanganatlösung verbraucht, so entsprechen diese 24.3 *ccm* = 25 · 0.0008 *g* = 0.0200 *g* Sauerstoff oder 1 *ccm* der Permanganatlösung =  $\frac{0.020}{24.3} = 0.00082304$  *g* O.

Anstatt den Titer der Permanganatlösung in Sauerstoff auszudrücken, drückte man ihn früher allgemein in Eisen aus.

Folgende Überlegung lehrt, wie dies geschehen muß.

Aus der Oxydationsgleichung:



geht hervor, daß 1 G.-At. Sauerstoff 2 G.-At. Eisen anzeigen, folglich zeigt  $\frac{1}{2}$  G.-At. Sauerstoff (= 1 H = 10000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure) 1 G.-At. Eisen an und somit zeigen 25 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure = 24.3 *ccm* Permanganat = 25 · 0.00559 = 0.13975 *g* Fe an, oder 1 *ccm* der Permanganatlösung =  $\frac{0.13975}{24.3} = 0.005751$  *g* Fe.

Bemerkung: Gegen die Anwendung einer  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure zur Titerstellung wurde eingewendet, der Titer der Oxalsäure halte sich nicht; deshalb schlug E. Riegler<sup>1)</sup> vor, der Oxalsäurelösung pro Liter 50 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen, wodurch sie viel haltbarer werde. Dies ist in der Tat der Fall; dennoch aber verändert sich die Oxalsäurelösung im Laufe der Zeit, wie folgende Belege beweisen. Es wurde je 1 *l* wässrige und schwefelsäurehaltige Oxalsäure bereitet und am gleichen Tage mittels auf elektrolytisches Eisen eingestellter Permanganatlösung titriert. Nach

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1896, S. 522.

8 Monaten wurden diese Lösungen mit derselben, aber frisch auf elektrolytisches Eisen eingestellten Permanganatlösung titriert, mit folgenden Resultaten:

|                 | Wässrige Oxalsäure  | Schwefelsäurehaltige Oxalsäure                                |
|-----------------|---|---|
| Frisch bereitet | 1000 <i>ccm</i> = 1000·6 <i>ccm</i><br>$\frac{1}{10}$ n. Lös. | 1000 <i>ccm</i> = 1002·5 <i>ccm</i><br>$\frac{1}{10}$ n. Lös. |
| Nach 8 Monaten  | 1000 <i>ccm</i> = 994·9 <i>ccm</i><br>$\frac{1}{10}$ n. Lös.  | 1000 <i>ccm</i> = 1001·8 <i>ccm</i><br>$\frac{1}{10}$ n. Lös. |

Nach 8 Monaten hatte die wässrige Oxalsäure 5·7 $\frac{0}{100}$  ihres Wirkungswertes, die schwefelsäurehaltige Oxalsäure bloß 0·7 $\frac{0}{100}$  eingebüßt.

Man kann sich also recht wohl der schwefelsäurehaltigen Oxalsäure zur Titerstellung der Permanganatlösung bedienen, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht länger als 8 Monate gestanden hat. Die Anwendung von älterer, wässriger Oxalsäure ist durchaus zu verwerfen.

### 3. Mit metallischem Eisen.

Früher bestimmte man den Titer der Kaliumpermanganatlösung durch Lösen einer bekannten Menge Blumendrahtes in verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluß und Titrieren dieser Lösung mit der fraglichen Permanganatlösung. Man nahm dabei im Blumendrahte bald 99·6, bald 99·7 oder gar 99·9 $\frac{0}{100}$  Eisen an. Um dieser Willkür ein Ende zu machen, ging Classen<sup>1)</sup> von reinem Eisen aus, das er durch Elektrolyse des Ferroammoniumoxalats in mit einem Uhrglase bedeckter Platinschale erhielt. Dieses Eisen löste er in verdünnter Schwefelsäure und titrierte mit der zu stellenden Permanganatlösung. Bei der Lösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure in der Platinschale war immer noch die Gefahr einer geringen Oxydation des Eisens vorhanden, welche der Verfasser vermieð, indem er das Eisen auf kleinen zylindrischen Elektroden abschied und diese dann in einer Kohlendioxydatmosphäre mit ausgekochter Schwefelsäure behandelte (vgl. S. 80). Auf diese Weise erhält man tatsächlich richtige Resultate.<sup>2)</sup>

Der Verfasser zeigte auch, daß es durchaus unzulässig ist, den Titer der Permanganatlösung mit Blumendraht zu stellen, auch wenn man über den wirklichen Eisengehalt genau orientiert ist, da man stets mehr Permanganat verbraucht, als zur Oxydation des Eisens nötig

<sup>1)</sup> Mohr-Classen, Lehrbuch d. chem. anal. Titriermethode, 7. Aufl. (1896), S. 215.

<sup>2)</sup> Treadwell, Die chem. Untersuchung der Heilquellen von Passugg bei Chur, Zürich 1898 (vgl. ferner S. 81).

ist, so daß der Titer der Permanganatlösung zu niedrig gefunden wird.

Recht gut kann man jedoch den Titer der Permanganatlösung mit Blumendraht stellen, wenn man den scheinbaren Eisengehalt desselben einmal mittels einer, mit elektrolytischem Eisen (oder Natriumexalat) eingestellten Permanganatlösung ermittelt hat. Nur bei Anschaffung eines neuen Vorrates an Blumendraht muß der scheinbare Eisengehalt von neuem bestimmt werden.

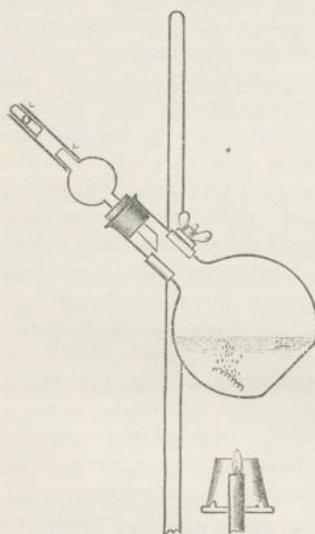


Fig. 80.

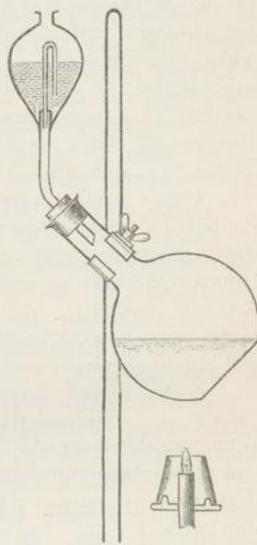


Fig. 81.

Zur Bestimmung des scheinbaren Eisengehaltes des Blumendrahtes verfährt man am einfachsten wie folgt: Man dringt den nach Seite 81 gereinigten Blumendraht in einen kleinen, höchstens 250 *ccm* fassenden Kolben Fig. 80, verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd, <sup>1)</sup> fügt 55 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (5 *ccm* konzentrierte Säure und 50 *ccm* Wasser, vorher gemischt) hinzu, setzt den Gummipfropfen mit Kugelrohr und Bunsenventil <sup>2)</sup> auf, spannt in schräger Lage an einem Stativ ein, erhitzt

<sup>1)</sup> Das Kohlendioxyd läßt man zuerst durch eine Flasche mit Wasser, dann durch eine Kupfersulfatlösung streichen (vgl. S. 77, Fußnote).

<sup>2)</sup> Das Bunsenventil besteht aus einem kurzen, mit glattem länglichen Schnitte versehenen Gummischlauch, dessen oberstes Ende mit einem Glasstäbchen luftdicht verschlossen ist. Dieses Ventil gestattet den Austritt der Gase, nicht aber den Eintritt der Luft. In der Abbildung Fig. 80 ist der Glasstab durch eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre mit seitlichem Loche

über kleinem Flämmchen bis zum völligen Auflösen des Eisens und erhält kurze Zeit in leisem Sieden. Dann läßt man erkalten, entfernt den Pfropfen und läßt die Permanganatlösung direkt zu der Flüssigkeit im Kolben fließen bis zur  $\frac{1}{2}$  Minute lang bleibenden Rotfärbung.

Statt des Bunsenventils kann man auch den in Fig. 80 abgebildeten Contat-Göckelschen Aufsatz<sup>1)</sup> anwenden. In dem Trichter befindet sich eine kaltgesättigte Natriumbikarbonatlösung, durch welche der im Kolben entwickelte Wasserstoff strömt. Sobald das Eisen gelöst ist und die Flüssigkeit im Kolben einige Minuten gekocht hat, entfernt man die Flamme. Durch die nun stattfindende Abkühlung entsteht im Innern des Kolbens Minderdruck und es wird etwas von der Bikarbonatlösung in den Kolben gesogen, aber in der sauren Flüssigkeit sofort, unter Entwicklung von Kohlendioxyd, zersetzt, wodurch ein weiteres Eindringen der Bikarbonatlösung verhütet wird.

Durch die Anwendung des Contat-Göckelschen Ventils ist ein Zusammendrücken des Kolbens durch den äußeren Luftdruck sicher ausgeschlossen, was bei Anwendung des Bunsenventils nicht immer der Fall ist. Bei Benützung von Kolben, die nicht über 250 *ccm* enthalten, ist mir nie ein Kolben mit Bunsenventil geplatzt; bei größeren dünnwandigen ist dagegen Zertrümmern derselben fast unvermeidlich.

S. Christie fand nach dieser Methode den scheinbaren Eisengehalt eines Blumendrahtes zu 99·985% und in einem anderen Blumendrahte fand Dr. Schudel 100·21%. Ich möchte betonen, daß der scheinbare Eisengehalt des Blumendrahtes, je nach den Bedingungen, die beim Lösen desselben herrschen, verschieden gefunden werden kann. So fällt er höher aus, wenn man das Lösen im kleinen Kolben mit Bunsenventil bei Wasserbadtemperatur vornimmt, als wenn man die Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden erhitzt, weil die Flüssigkeit dann mehr von den verunreinigenden Stoffen zurückhält.<sup>2)</sup> Durch Lösen im großen Kolben (vgl. S. 80), bei gleichzeitigem Durchleiten von CO<sub>2</sub>, erhält man, je nach der Dauer und Geschwindigkeit, mit welcher das CO<sub>2</sub> durch die Flüssigkeit streicht, höhere oder niedrigere Resultate. Streicht aber das CO<sub>2</sub> rasch und lange genug durch die Flüssigkeit, so sind die Ergebnisse dieselben bei Wasserbad-, wie bei Siedehitze, einerlei, ob

versehen, das man durch Feilen mit einer Rundfeile senkrecht zur Längsrichtung leicht herstellen kann, ersetzt. Dieses Rohr hat den Zweck das Zusammenpressen des Schlauches an der Spaltstelle zu verhindern und so ein Eindringen von Luft sicher zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 1898, S. 298, und Zeitschr. f. angew. Ch. 1899, S. 620.

<sup>2)</sup> Dr. Schudl fand den scheinbaren Eisengehalt eines Blumendrahtes beim Lösen desselben in 500 *ccm* verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Seite 75, also bei Wasserbadtemperatur, in zwei Versuchen = 100·51 und 100·53% Fe, beim Lösen im Ventilkolben = 100·14 und 100·23% Fe.

man große oder kleine Flüssigkeitsmengen verwendet. Am sichersten arbeitet man in allen Fällen bei Siedetemperatur, (vgl. auch G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 267).

Bemerkung zu der Titerstellung von Permanganatlösungen mittels elektrolytischen Eisens.

Gegen diese Methode ist eingewendet worden, daß das elektrolytische Eisen nicht ganz rein, namentlich durch Kohlenstoff verunreinigt sei. Nach Avery & Benton Dales<sup>1)</sup> enthält das aus Ferroammonoxalat durch Elektrolyse gewonnene Eisen durchschnittlich 0.2—0.4% Kohlenstoff; nach Skrabal<sup>2)</sup> bedeutend mehr. H. Verwer und F. Groll<sup>3)</sup> und H. Verwer<sup>4)</sup> behaupten, das elektrolytische Eisen enthalte keinen Kohlenstoff, vorausgesetzt daß das Bad noch überschüssiges Eisen gelöst enthält. Wird aber die Elektrolyse noch lange fortgesetzt, nachdem alles Eisen abgeschieden ist, dann soll man allerdings kohlenstoffhaltiges Eisen erhalten (vgl. auch A. Classen).<sup>5)</sup> Ich habe nun mit S. Christie sehr ausgedehnte Versuche in dieser Richtung ausgeführt und gefunden, daß das nach Classen dargestellte Eisen häufig geringe Mengen Kohlenstoff enthält, die jedoch so klein sind, daß sie vernachlässigt werden können.

Als Beweis dafür mögen folgende von S. Christie (meistens im Beisein des Verfassers) ausgeführten Titerstellungen mit elektrolytischem Eisen, Oxalsäure, Natriumoxalat und Jod dienen.

1 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung.

| gestellt mit      | g Eisen   | g Sauerstoff | gestellt mit           | g Eisen  | g Sauerstoff |
|-------------------|-----------|--------------|------------------------|----------|--------------|
| Elektrolyt. Eisen | 0.0055704 | 0.0007972    | Oxalsäure              | 0.005575 | 0.0007978    |
|                   | 0.0055671 | 0.0007960    | Kahlbaum               | 0.005567 | 0.0007967    |
| Mittel            | 0.0055692 | 0.0007970    | Mittel                 | 0.005571 | 0.0007973    |
| Jod nach Volhard  | 0.005574  | 0.0007977    | Natriumoxalat Sörensen | 0.005569 | 0.0007970    |
|                   | 0.005578  | 0.0007982    |                        | 0.005573 | 0.0007975    |
| Mittel            | 0.005576  | 0.0007979    | Mittel                 | 0.005571 | 0.0007973    |

Angesichts einer derartigen Übereinstimmung der Resultate muß das elektrolytische Eisen einen hohen Grad von Reinheit besessen haben und doch müssen minimale Spuren von Kohlenstoff darin enthalten gewesen sein, denn beim Lösen in verdünnter Schwefel-

<sup>1)</sup> B. B. 32 (1899), S. 64.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 395.

<sup>3)</sup> B. B. 32 (1899), S. 806.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 25 (1901), S. 792.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 516.

säure blieben häufig, aber nicht immer, einige wenige, kaum sichtbare, schwarze Flöckchen ungelöst.

4. Mit Natriumthiosulfat nach Volhard.  
Vergleiche Jodometrie.

5. Mit Wasserstoffperoxyd nach Lunge.  
Vergleiche Gasvolumetrische Methoden.

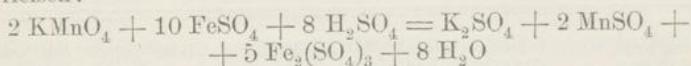
#### Haltbarkeit der Kaliumpermanganatlösung.

Wie auf Seite 76 erwähnt, hält sich eine Permanganatlösung fast unbegrenzt lange unverändert, vorausgesetzt, daß sie vor Staub und reduzierenden Dämpfen geschützt ist. Um die Haltbarkeit einer solchen Lösung<sup>1)</sup> kennen zu lernen, wurde deren Titer mit elektrolytischem Eisen gestellt und nach achtmonatlichem Stehen wiederum geprüft.<sup>2)</sup> Sie hatte nur 1·7<sup>0</sup>/<sub>100</sub> ihres Wirkungswertes eingebüßt und konnte ohne weiteres für gewöhnliche Analysen verwendet werden. Für sehr feine Bestimmungen ist es zu empfehlen, den Titer nach 2—3 Monaten wiederum zu kontrollieren.

#### 1. Bestimmung des Eisens nach Margueritte (1846).

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$  entsprechen:  $\left\{ \begin{array}{l} 5\cdot59 \text{ g Fe} \\ 7\cdot19 \text{ g FeO} \\ 7\cdot99 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$

Die Bestimmung beruht auf der Überführung von Ferro- in Ferrieseisen:



und geschieht, indem man die Ferrosalzlösung mit Schwefelsäure stark ansäuert (es sollten auf 100 *ccm* Lösung ca. 5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure vorhanden sein), mit ausgekochtem Wasser auf 400—500 *ccm* verdünnt und in der Kälte Permanganatlösung aus einer Glashahnbürette bis zur bleibenden Rotfärbung der Lösung zufließen läßt. Durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter der Permanganatlösung mit 0·00559, 0·00719 oder 0·00799, erhält man die Menge des vorhandenen Eisens, ausgedrückt in Metall, Ferro- oder Ferrioxyd.

Die Methode liefert sehr scharfe Resultate und ist unstrittig eine der besten, wenn nicht die beste Eisenbestimmungsmethode.

<sup>1)</sup> Die Lösung war drei Monate alt.

<sup>2)</sup> Im Juni 1899 entsprach 1 *ccm* der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung 0·005485 g Eisen und im März 1900 0·005476 g Eisen.

Bemerkung: Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung liefert zu hohe Werte. Läßt man Permanganatlösung zu verdünnter kalter, salzsaurer Ferrochloridlösung fließen, so findet wohl Entfärbung des Permanganats und infolgedessen Oxydation des Ferrosalzes statt, aber daneben auch eine deutliche Chlor-entwicklung. <sup>1)</sup> Es wird außer Ferrosalz noch Chlorwasserstoff oxydiert und daher zu viel Permanganat verbraucht. Die Resultate fallen zu hoch aus.

Läßt man aber die Permanganatlösung zu verdünnter kalter Salzsäure (ohne Ferrosalz) fließen, so findet keine Spur von Chlor-entwicklung statt. Auch bei Gegenwart von Ferrisalz findet keine Chlorentwicklung statt. Das Chlor wird also nicht durch Oxydation des Chlorwasserstoffes durch die Permangansäure entwickelt, sondern durch ein intermediär entstandenes Peroxyd.

Läßt man nämlich eine Permanganatlösung zu einer salzsauren Ferrochloridlösung, welche viel Manganosalz (am besten Mangansulfat) enthält, fließen, so wird wie Kessler <sup>2)</sup> (1863) und Cl. Zimmermann <sup>3)</sup> (1881) zeigten, kein Chlor entwickelt und das Ferroeisen quantitativ zu Ferrieisen oxydiert.

Die Erklärung hievon ist folgende: Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganosalz bildet sich zunächst, wie Volhard <sup>4)</sup> gezeigt hat,  $MnO_2$ . Dieses  $MnO_2$  oxydiert nun das Ferroeisen zu Ferrieisen



rascher, als es die Chlorwasserstoffsäure zu oxydieren vermag.

Zimmermann <sup>5)</sup> vermutete, daß, bei Abwesenheit von Manganosalzen, Ferroeisen durch Permanganat in ein Peroxyd übergeführt werde, das sofort in Ferrieisen und Sauerstoff zerfällt, und daß letzterer auf die Chlorwasserstoffsäure einwirkt. Diese Vermutung Zimmermanns ist nun durch die schöne Untersuchung W. Manchots <sup>6)</sup> zur Tatsache geworden.

Nach Manchot entsteht bei allen Oxydationsprozessen ein „Primäroxyd“, das den Charakter eines Peroxyds besitzt.

Diese Primäroxyde sind meistens nicht isolierbare, höchst unbeständige Verbindungen, die das Bestreben haben, unter Abgabe von Sauerstoff in die beständige Oxydationsstufe überzugehen. Bei

<sup>1)</sup> Löwenthal und Lenssen, Zeitschr. f. analyt. Ch. (1863), S. 329.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 118, S. 41 und 119, S. 225.

<sup>3)</sup> B. B. 14 (1881), S. 779 und Ann. d. Ch. u. Pharm. 213 (1882), S. 302.

<sup>4)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 198, S. 337.

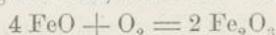
<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 325 (1902), S. 105.

Gegenwart eines Akzeptors<sup>1)</sup> wird der vom Primäroxyd, bei seinem Übergange in das beständige, niedere Oxyd, abgegebene Sauerstoff aufgenommen und beim Fehlen eines Akzeptors als Sauerstoffgas entwickelt.

Je nach der Methode der Oxydation liefert das Eisen verschiedene Primäroxyde; so bei direkter Oxydation mit Sauerstoff das  $\text{FeO}_2$ , bei Oxydation mit Permanganat, Chromsäure oder Wasserstoffperoxyd das  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , während vermutlich  $\text{FeO}_3$  durch Oxydation mit unterchloriger Säure entsteht.

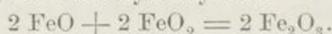
Die Oxydation des Ferrooxyds zu Ferrioxyd verläuft also nicht direkt, wie früher angenommen, nach der Gleichung:



sondern es entsteht zuerst das Primäroxyd:



welch letzteres noch vorhandenes Ferrooxyd, das also in diesem Falle als Akzeptor wirkt, zu Ferrioxyd oxydiert:



In unserem speziellen Falle, bei Anwendung von Kaliumpermanganat, bildet sich das Primäroxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ :

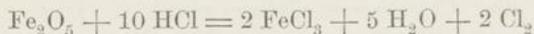


Das  $\text{MnO}_2$  oxydiert noch vorhandenes Ferroeisen glatt zu Ferrieisen:



während das  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  das vorhandene  $\text{MnO}$  wieder in  $\text{MnO}_2$  verwandelt etc.

Ist aber die Konzentration der Lösung an Manganosalz gering, so übernimmt der Chlorwasserstoff die Rolle des Akzeptors und es wird ein Teil des  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  zur Oxydation des Chlorwasserstoffes verwendet:



Manchot sagt: „Die Wirkung des Manganosalzes ist nach dem Vorstehenden eine doppelte. Es reguliert einerseits die Geschwindigkeit zwischen Eisenoxydul und Übermangansäure, indem aus Manganosalz und  $\text{HMnO}_4$  nach Volhard Manganperoxyd entsteht, welches dann mit dem Eisenoxydul reagiert, andererseits nimmt es den Sauerstoff des Eisenperoxyds ab und überträgt ihn auf noch vorhandenes Eisenoxydul. Für beide Wirkungen ist wesentlich, daß Manganperoxyd mit Salzsäure nicht sehr rasch reagiert und die

<sup>1)</sup> Unter „Akzeptor“ versteht man nach C. Engler (B. B. 33 (1900), S. 1097) einen Körper, der für sich allein durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht oxydierbar ist, wohl aber durch Vermittlung eines anderen Körpers (Autoxydator). Die Rolle des Akzeptors kann aber oft der Körper, der peroxydiert wird, übernehmen.

Menge des Mangansalzes, der Vorschrift zufolge, die des Eisens weit übertrifft.“

Obgleich es nun möglich ist, Ferrosalze in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Mangansulfat und Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat zu titrieren, so besitzt die Methode doch gegenüber der Titration einer rein schwefelsauren Lösung den Nachteil, daß der Endpunkt wegen der gelben Farbe des sich bildenden Ferrichlorids nicht so deutlich erkannt werden kann. (Ferrisulfat in schwefelsaurer Lösung ist viel weniger gefärbt.) Versetzt man aber die Lösung nach C. Reinhardt<sup>1)</sup> mit genügend Phosphorsäure, so verschwindet die gelbe Farbe vollständig und der Umschlag läßt nichts zu wünschen übrig.

#### Titrierung von Ferrosalzen in salzsaurer Lösung nach Zimmermann-Reinhardt.

Man versetzt die Lösung mit 6—8 *ccm* der weiter unten angegebenen Mangansulfatlösung, verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf 500 *ccm* und titriert mit Permanganat.

Die hierzu nötige Mangansulfatlösung wird wie folgt bereitet. Man löst 67 *g* kristallisiertes Mangansulfat ( $\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ) in 500—600 *ccm* Wasser, fügt 138 *ccm* Phosphorsäure vom spezifischen Gewichte 1·7 und 130 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure (spezifisches Gewichte 1·82) hinzu und verdünnt mit Wasser zu 1 *l*.

Liegt das Eisen als Ferrisalz vor, so muß es zunächst zu Ferrosalz reduziert werden, ehe die Titration mit Permanganatlösung vorgenommen werden kann.

#### Die Reduktion der Ferrisalze zu Ferrosalzen

kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden.

##### 1. Durch Schwefelwasserstoff.

Bereits Seite 82 beschrieben.

##### 2. Durch Schwefeldioxyd.

Man neutralisiert die Ferrisalzlösung mit Natriumkarbonat,<sup>2)</sup> fügt überschüssige schweflige Säure hinzu und kocht, unter gleichzeitigem

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1884, S. 709, und Chem. Ztg. 13., 323.

<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von viel überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure werden die Ferrisalze durch  $\text{SO}_2$  nicht quantitativ reduziert.

Durchleiten von Kohlendioxyd, bis der Überschuß an  $\text{SO}_2$  vollständig vertrieben ist,<sup>1)</sup> läßt erkalten und titriert.

### 3. Durch Metalle.

Man versetzt die saure Ferrisalzlösung mit Stücken von chemisch-reinem Zink im Ventilkolben, erwärmt gelinde im Wasserbade, bis die Flüssigkeit vollständig farblos ist und ein mittels eines Kapillarrohres herausgenommener Tropfen mit Rhodankalium keine Rotfärbung mehr gibt. Nun läßt man erkalten, gießt die Lösung rasch durch einen mit Platinkonus versehenen Trichter (kein Papier), spült den Kolben und die ungelöst bleibenden Zinkstücke mehrmals mit Wasser ab, verdünnt die abgegossene Lösung auf 400—500 *ccm* mit ausgekochtem Wasser und titriert.

Bemerkung: Da das Zink oft eisenhaltig ist, versäume man nie, einen blinden Versuch auszuführen durch Lösen von 3 bis 5 *g* des Metalls im Ventilkolben und Titrieren der entstandenen Lösung. Sollte Eisen vorhanden sein, was daran erkannt wird, daß eine meßbare Menge der Permanganatlösung entfärbt wird, so muß die Reduktion des Ferrisalzes mit einer gewogenen Menge Zink ausgeführt und eine Korrektur für den Eisengehalt des Zinks angebracht werden. Es ist selbstverständlich, daß die Titration in diesem Falle nicht vorgenommen werden darf, bevor alles Zink gelöst ist. Statt Zink verwendet man häufig Kadmium und Aluminium.

Bemerkung: Gegen diese Methode ist einzuwenden, daß man ein fremdes Metall in die Lösung bringt, was häufig von Nachteil sein kann. Viel schwerwiegender ist der Umstand, daß Titansäure durch Zink zu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  reduziert und bei der nachfolgenden Titration mit Permanganat wieder oxydiert wird, wodurch ein ganz falsches Resultat erzielt werden kann. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{SO}_2$  wird Titansäure nicht reduziert, auch werden dabei keine fremden, festen Stoffe in die Lösung eingeführt. Deshalb sollte bei feinen Mineralanalysen die Reduktion nach 1 oder 2 vorgenommen werden, und zwar hat die Schwefelwasserstoffmethode gegenüber der Schwefeldioxydmethode den Vorzug. Erstens werden die Ferrisalze durch  $\text{H}_2\text{S}$  quantitativ zu Ferrosalzen reduziert, gleichgültig ob viel oder wenig überschüssige Mineralsäure in der Lösung vorhanden ist, was bei  $\text{SO}_2$  nicht der Fall ist. Ferner werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  etwa vorhandene Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe (Platin etc.) ausgeschieden und schließlich, was nicht zu unter-

<sup>1)</sup> Es ist gewagt, sich hiebei auf den Geruchssinn zu verlassen. Man leitet vielmehr das entweichende Gas durch verdünnte Schwefelsäure, die durch einen Tropfen  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gefärbt ist. Findet nach 2—3 minutenlangem Durchleiten des entweichenden Gases keine Entfärbung statt, so ist sicher das überschüssige  $\text{SO}_2$  vertrieben.

schätzen ist, läßt sich durch die empfindliche Bleipapierprobe sicher erkennen, wann der überschüssige Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt ist, was bei  $\text{SO}_2$  durchaus nicht so einfach ist.

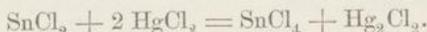
#### 4. Durch Zinnchlorür.

Diese vorzügliche von Zimmermann-Reinhardt angegebene Methode eignet sich ganz speziell für hüttenmännische Eisenbestimmungen, weil sie außerordentlich rasch ausführbar ist.

Prinzip: Die Methode beruht auf der leichten Reduzierbarkeit des Ferrichlorids durch Zinnchlorür in der Hitze:



Die völlige Farblosigkeit der Lösung zeigt den Endpunkt der Reduktion an. Um aber ganz sicher zu geben, setzt man stets einen möglichst geringen Überschuß an  $\text{SnCl}_2$  hinzu und beseitigt ihn nachher durch Zusatz von etwas Mercurichloridlösung. Es wird dabei weißes, unlösliches Merкуроchlorid und lösliches Stannichlorid gebildet:



Nach dieser Behandlung, welche in wenigen Minuten vorgenommen werden kann, setzt man der Lösung etwas Mangansulfat hinzu und kann sofort die Titration mit Permanganat vornehmen.

Erfordernisse:

- a) Zinnchlorürlösung. Man löst 250 g Zinnchlorür in 100 *ccm* konzentrierter Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 1 l.
- b) Salzsäure. 1 Teil konzentrierter  $\text{HCl}$  + 1 Teil Wasser.
- c) Mercurichloridlösung. Man sättigt Wasser mit dem reinsten käuflichen Salz.
- d) Mangansulfatlösung vgl. S. 473.

Ausführung: Man löst das Ferrisalz in 20 *ccm* der Salzsäure b, erhitzt zum Sieden, entfernt die Flamme und läßt zu der heißen Lösung tropfenweise Zinnchlorürlösung a bis eben zur Entfärbung fließen. Nun verdünnt man mit ausgekochtem, kaltem Wasser auf 100 *ccm* und fügt sofort 10 *ccm* der Mercurichloridlösung c hinzu, wodurch eine geringe weiße, seidenartige Fällung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  <sup>1)</sup> entsteht. Hierauf verdünnt man auf ca. 500 *ccm*, fügt 6–8 *ccm* der sauren Mangansulfatlösung d hinzu und titriert mit Permanganatlösung, bis die schließlich auftretende schwache Rosafarbe einige Sekunden bestehen bleibt.

Beispiel: Bestimmung des Eisengehaltes eines Hämatites ( $\text{Fe}_3\text{O}_3$ ). Man wägt 0,25–0,3 g des feingepulverten Minerals in ein Becherglas ab, fügt 2 *ccm* der Zinnchlorürlösung a <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Sollte die durch Mercurichlorid erzeugte Fällung sehr stark oder gar grau gefärbt sein, so ist die Probe zu verwerfen.

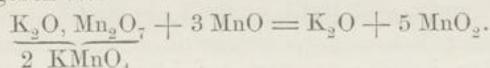
<sup>2)</sup> Durch den Zusatz von Zinnchlorür wird die Lösung des Hämatites wesentlich beschleunigt.

und 15 *ccm* der Lösung *b* hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt so lange zum Sieden, bis sich alles Eisenoxyd gelöst hat und der Rückstand rein weiß erscheint (Sand). Diese Operation dauert selten mehr als 10 Minuten. Die so erhaltene ganz schwach gelbe Lösung versetzt man sehr sorgfältig, tropfenweise, mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung und verfährt im übrigen, wie oben geschildert.

## 2. Bestimmung des Mangans nach Volhard.<sup>5)</sup>

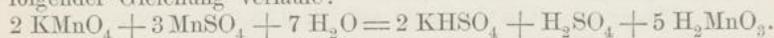
$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = \frac{3 \cdot 55}{10} = 16 \cdot 5 \text{ g Mn.}$$

Versetzt man eine fast zum Sieden erhitzte ganz schwach saure Lösung von Manganosulfat langsam mit einer Kaliumpermanganatlösung, so erfolgt mit jedem Tropfen eine immer dichter und dunkler werdende Fällung von manganiger Säure ( $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ), deren Bildung unter gewissen, unten angegebenen Bedingungen durch folgendes Schema gegeben ist:

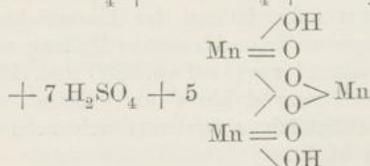


Nach dieser Reaktion zeigen also 2  $\text{KMnO}_4$ , 3 G.-At. Mangan an und, da 1000 *ccm*  $\frac{1}{1}$  n.  $\text{KMnO}_4$   $\frac{1}{5}$  G.-Mol.  $\text{KMnO}_4$  enthalten, so zeigen diese  $\frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = 16 \cdot 5 \text{ g Mn an.}$

A. Guyard, welcher zuerst von dieser Reaktion zur Bestimmung des Mangans Gebrauch machte, nahm an, daß sie nach folgender Gleichung verlaufe:

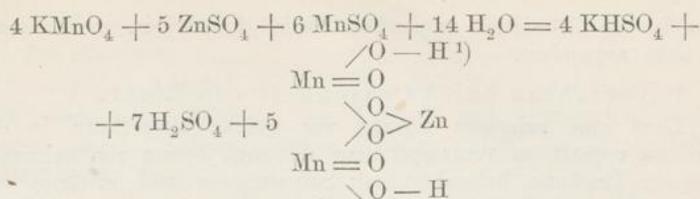


In Wirklichkeit verläuft die Reaktion nicht so, es fällt nicht reine manganige Säure, sondern je nach den Versuchsbedingungen scheiden sich saure Manganomanganite von wechselnder Zusammensetzung aus z. B.  $4 \text{ KMnO}_4 + 11 \text{ MnSO}_4 + 14 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ KHSO}_4 +$



Volhard lehrte nun, daß bei Gegenwart von Kalzium-, Baryum- oder besser von Zinksalzen, Manganite dieser Metalle gefällt werden. Der Niederschlag, obgleich wechselnd in der Zusammensetzung, enthält alles Mangan in der vierwertigen Form, z. B.

<sup>5)</sup> Ann. der Ch. und Pharm. 198, S. 318 (vgl. auch Meineke, Ref. d. analyt. Ch. 3 (1883), S. 337 und ebendasselbst 5 (1885), S. 1).



Bei Gegenwart von Eisen verläuft die Reaktion im Sinne obiger Gleichung nicht quantitativ, daher verfährt man verschieden, je nachdem Eisen anwesend ist oder nicht.

a) Verfahren bei Abwesenheit von Eisen.

Erfordernisse:

1. Eine  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung.
2. Eine  $\frac{1}{10}$  n. Mangansulfatlösung, erhalten durch Lösen von 4.5318 g wasserfreien Mangansulfats zu 1 l.
3. Eine Zinksulfatlösung, erhalten durch Lösen von 200 g Zinksulfat zu 1 l.

4. In Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd, erhalten durch Fällen von reinem Zinksulfat mittels Kalilauge, so aber, daß die Lösung nicht alkalisch reagiert. Man wäscht einigemal durch Dekantation mit heißem Wasser und bewahrt, in Wasser aufgeschlämmt, in wohlverschlossener Flasche auf.

Titerstellung der Permanganatlösung.

Man bringt 10 *ccm* der  $\frac{1}{10}$  n. Mangansulfatlösung in einen Erlenmeyerkolben, fügt 20 *ccm* Zinksulfatlösung hinzu, verdünnt auf 100 *ccm*, fügt 2—3 Tropfen Salpetersäure<sup>2)</sup> vom spezifischen Gewichte 1.2 hinzu, erhitzt zum Sieden und fügt unter stetigem Umschütteln Kaliumpermanganat hinzu, bis die überstehende Flüssigkeit bleibend rot gefärbt wird.

Ausführung der Titration.

Liegt eine neutrale Mangansulfatlösung vor, so verfährt man genau wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung. Haben wir aber eine Manganchloridlösung, so muß diese durch Verdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure völlig von Salzsäure befreit werden. Die so erhaltene möglichst schwach saure Lösung neutralisiert man durch Versetzen mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd, bis etwas von diesem un-

<sup>1)</sup> Ich betone, daß die Zusammensetzung der ausfallenden Manganite keine konstante, sondern je nach den Versuchsbedingungen eine andere ist. Welche Zusammensetzung das Zinkmanganit besitzt, ist auch ganz gleichgültig; es kommt nur darauf an, daß alles Mangan darin in der vierwertigen Form vorliegt.

<sup>2)</sup> Die Salpetersäure bewirkt rasche Klärung der Flüssigkeit, wahrscheinlich wirkt sie koagulierend auf den amorphen Niederschlag.

gelöst in der Flüssigkeit suspendiert bleibt; im übrigen verfährt man, wie oben angegeben.

b) Verfahren bei Anwesenheit von Eisen.

Liegt eine salzsaure Lösung vor, welche alles Eisen in der Ferriform enthält, so verdampft man sie nach Zusatz von Schwefelsäure zur Trockene, befeuchtet mit Salpetersäure und erwärmt mit Wasser, bis alles in Lösung geht. Hierauf neutralisiert man den größten Teil der Säure mit Natronlauge, bringt die Lösung in einen Maßkolben, fügt aufgeschlämmtes Zinkoxyd im Überschuß hinzu, wodurch alles Eisen als Hydroxyd gefällt wird, verdünnt bis zur Marke mit Wasser, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats, wie oben angegeben, mit Kaliumpermanganat.

Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl nach H. Procter Smith.<sup>1)</sup>

Man löst von Flußeisen oder Stahl 0.2 g in 10 ccm Salpetersäure (spezifisches Gewicht = 1.2) auf und vertreibt durch Kochen alle Oxyde des Stickstoffs. Nun fügt man 10 ccm  $\frac{1}{100}$  n. Silbernitratlösung hinzu, mischt und setzt 1 g festes Ammonpersulfat zu der Lösung, erhitzt ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde in Wasser von 70—80°. Sollte sich hierbei die Lösung durch Ausscheidung von Peroxyd trüben, so ist der Mangangehalt der Probe höher als 0.7—0.8%. Man verwirft daher diese Probe und führt einen neuen Versuch aus mit 0.1 g Substanz. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 40—50 ccm und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. arseniger Säure, bis der Umschlag von Rot in Grün eintritt. Den Titer der arsenigen Säure ermittelt man mittels eines Normalstahles, der in gleicher Weise, wie die Probe verarbeitet wird.

3. Bestimmung des Urans nach der Methode Belhoubek-<sup>2)</sup> Zimmermann-<sup>3)</sup> Hillebrand.<sup>4)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{U}{2} = \frac{238.5}{2} = 119.25.$$

Diese Methode ist vortrefflich geeignet, um die bei der Analyse von Uranmineralien erhaltenen  $U_3O_8$ -Niederschläge auf Reinheit zu prüfen. Sie gründet sich darauf, daß  $U_3O_8$  beim Erhitzen auf

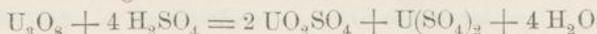
<sup>1)</sup> Chem. News. 90 (1904), S. 237, ferner H. Rubicius, Ch. Ztg. Repert. 1905, S. 247 und F. Kunze Ch. Ztg. 29 (1905), S. 1017. Vergl. auch H. Marshall, Z. f. analyt. Ch. 43 (1904), S. 418 und 655.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Ch. 99, S. 231.

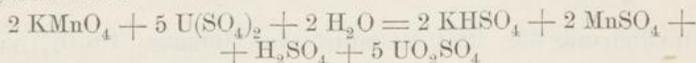
<sup>3)</sup> Ann. der Ch. und Pharm. 232, S. 285.

<sup>4)</sup> U. S. Geol. Survey Nr. 78 (1889), S. 90.

150—175° C mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 6 im Rohre leicht nach der Gleichung:



gelöst wird, unter Bildung von Uranyl- und Uranosulfat, welches letzteres durch Kaliumpermanganatlösung glatt zu Uranylsulfat oxydiert wird:



woraus folgt, daß 2  $KMnO_4$  5 G.-At. Uran und 1000  $ccm$   $\frac{1}{10}$  n.  $KMnO_4$ -Lösung ( $= \frac{1}{5} KMnO_4$ )  $\frac{1}{2}$  G.-At. Uran  $= \frac{U}{2} = \frac{238.5}{2} = 119.25$  g U anzeigen.

Ausführung: Man bringt die abgewogene Probe  $U_3O_8$  in eine Einschmelzröhre, fügt 10—15  $ccm$  verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) hinzu, zieht die Röhre vor der Gebläselampe zu einer engen Röhre aus, verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd mittels einer langen bis auf den Boden der Einschmelzröhre reichenden Kapillare und schmilzt zu, ohne die Kapillare zu entfernen. Nun erhitzt man in der Kanone auf 150—175° C, bis alles zu einer klaren grünlichen Flüssigkeit gelöst ist. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre, durch Anbringen eines Feilstriches und Berühren desselben mit einem heißen Glasstabe, gießt den Inhalt in eine große weiße Porzellanschale, verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf 500—700  $ccm$  und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n.  $KMnO_4$ -Lösung bis zur bleibenden Rosafarbe.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } KMnO_4 = 0.011925 \text{ g U} = 0.013525 \text{ g } UO_2.$$

Bemerkung: Die soeben beschriebene Methode liefert sehr exakte Resultate.

#### 4. Bestimmung der Oxalsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } KMnO_4 = \frac{C_2O_4H_2}{2} = \frac{90.016}{2} = 45.008 \text{ g.}$$

Man verfährt genau wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung mittels Oxalsäure (vgl. S. 464).

#### 5. Bestimmung des Kalziums.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } KMnO_4 = \frac{Ca}{2} = \frac{40.1}{2} = 20.05 \text{ g.}$$

Man fällt das Kalzium nach Seite 60 als Kalziumoxalat, filtriert, wäscht mit heißem Wasser vollständig aus, spült den noch feuchten Niederschlag mit Wasser in ein Becherglas, läßt mehrmals warme

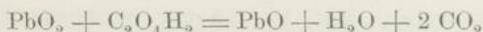
verdünnte Schwefelsäure durch das Filter laufen, um noch anhaftende Spuren von Kalziumoxalat zu zersetzen, fügt noch 20 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) zu der trüben Lösung, verdünnt auf ca. 300—400 *ccm* mit heißem Wasser und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = 0.002005 \text{ g Ca.}$$

6. Bestimmung des  $\text{PbO}_2$ -Gehaltes von Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) nach Lux <sup>1)</sup>.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{PbO}_2}{2} = \frac{238.9}{2} = 119.45 \text{ g.}$$

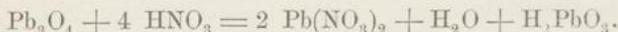
Prinzip: Behandelt man Bleiperoxyd ( $\text{PbO}_2$ ), mit Oxalsäure in saurer Lösung, so wird diese nach der Gleichung



oxydiert. Führt man die Zersetzung mit einer gemessenen Probe titrierter Oxalsäure aus und titriert den Überschuß an Oxalsäure mit Permanganatlösung zurück, so ergibt die Differenz die zur Reduktion des  $\text{PbO}_2$  nötige Oxalsäuremenge, woraus das  $\text{PbO}_2$  sich berechnen läßt.

Ausführung:

Man wägt ca. 2 g Mennige in eine Porzellanschale ab, fügt 20—30 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.1 hinzu und erhitzt, um das Bleioxyd zu lösen:



Hierauf setzt man 50 *ccm*  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und titriert heiß mit  $\frac{1}{5}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zurück. Es seien hiezu *t ccm*  $\frac{1}{5}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung verbraucht worden und somit  $50 - t$  *ccm*  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure zur Reduktion des in der abgewogenen Probe Mennige (a) vorhandenen  $\text{PbO}_2$ .

Da 1000 *ccm*  $\frac{1}{1}$  n. Oxalsäure = 119.45 g  $\text{PbO}_2$  sind, so entsprechen 1000 *ccm*  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure  $\frac{119.45}{5} = 23.89$  g  $\text{PbO}_2$  und 1 *ccm* 0.02389 g  $\text{PbO}_2$ . Die verbrauchten  $(50 - t)$  *ccm*  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure entsprechen daher  $(50 - t) \cdot 0.02389$  g  $\text{PbO}_2$ .

Der Prozentgehalt ist demnach:

$$a : (50 - t) \cdot 0.02389 = 100 : x$$

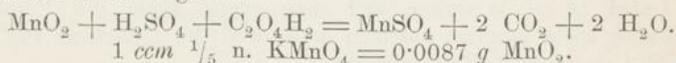
$$x = \frac{(50 - t) \cdot 2.389}{a} = \% \text{PbO}_2.$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 19, S. 153.

7. Bestimmung des  $\text{MnO}_2$ -Gehaltes von Braunstein.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{MnO}_2}{2} = \frac{87}{2} = 43.5 \text{ g MnO}_2.$$

0.4 g feingepulverten Braunstein erhitzt man im Kolben mit 50 ccm  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure und 20 ccm Schwefelsäure (1:4), bis keine dunklen Teile mehr zurückbleiben, verdünnt mit 200 ccm heißem Wasser und titriert mit  $\frac{1}{5}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zurück. Die sich abspielende Reaktion ist die folgende:

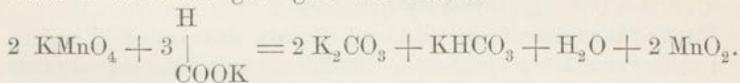


Bemerkung: Anstatt das  $\text{MnO}_2$  mit Oxalsäure zu reduzieren, kann dies vorteilhaft mit einer sauren titrierten Ferrosulfatlösung geschehen.

8. Bestimmung der Ameisensäure nach Lieben.<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{3 \cdot \text{CO}_2\text{H}_2}{10} = \frac{3 \cdot 46.016}{10} = 13.8048 \text{ g Ameisensäure.}$$

Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte in saurer Lösung nur sehr langsam ein, in der Hitze geht Ameisensäure verloren, so daß die Titration in saurer Lösung in offenen Gefäßen nicht ausgeführt werden kann; dagegen geht die Oxydation in alkalischer Lösung schon in der Kälte ganz glatt von statten:



Ausführung: Man neutralisiert die Ameisensäure mit Soda (auch ein erheblicher Überschuß an Soda ist ohne Belang) und läßt die Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur<sup>2)</sup> einfließen, bis nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende Lösung rötlich erscheint.

9. Bestimmung der salpetrigen Säure nach G. Lunge.<sup>3)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{\text{HNO}_2}{2} = \frac{47.048}{2} = 23.524 \text{ g HNO}_2.$$

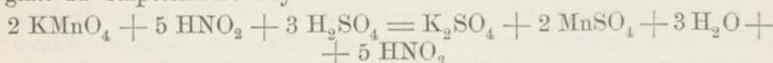
Wegen der Flüchtigkeit der salpetrigen Säure läßt man die Lösung des Nitrits in Wasser oder die Lösung der salpetrigen

<sup>1)</sup> Monetshefte XIV, S. 746, und XVI, S. 219 (1895).

<sup>2)</sup> Man titriert in der Wärme, damit die entstehende manganige Säure sich leicht absetzt, was in der Kälte nicht geschieht.

<sup>3)</sup> B. B. 10 (1877), S. 1075.

Säure in starker Schwefelsäure (Nitrose), aus einer Bürette zu einer abgemessenen, mit Schwefelsäure angesäuerten, auf 40° erwärmten und mit Wasser auf ca. 400 *ccm* verdünnten Probe der gestellten Kaliumpermanganatlösung fließen. Die salpetrige Säure wird dabei glatt zu Salpetersäure oxydiert:

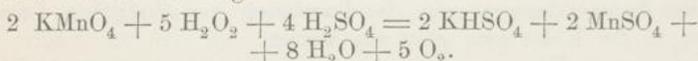


und die Entfärbung der Lösung zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Dabei ist zu bemerken, daß man gegen Ende die Permanganatlösung recht langsam zusetzen muß, weil der Umschlag von rot in farblos stets einige Zeit erfordert.

#### 10. Bestimmung des Wasserstoffperoxyds.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2} = \frac{34.016}{2} = 17.008 \text{ g H}_2\text{O}_2.$$

10 *ccm* des käuflichen 3%igen Wasserstoffperoxyds bringt man in einen 100 *ccm*-Kolben, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und bringt von der verdünnten Lösung 10 *ccm* (= 1 *ccm* der ursprünglichen Lösung) in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser auf 200—300 *ccm*, fügt 20—30 *ccm* Schwefelsäure (1:4) hinzu und läßt  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung zufließen. Dabei findet folgende Reaktion statt:



Häufig kommt es vor, daß auf Zusatz des ersten Tropfens der Permanganatlösung bleibende Rotfärbung eintritt, ein sicherer Beweis, daß es an Schwefelsäure fehlt oder daß kein Wasserstoffperoxyd mehr vorhanden ist. In diesem Falle fügt man noch mehr Schwefelsäure hinzu; tritt alsdann die Entfärbung nicht ein, so ist sicher das Präparat verdorben, wovon man sich leicht durch die Titan- oder Chromsäureprobe überzeugen kann (vgl. Bd. I., 4. Aufl., S. 47).

Den Gehalt des Wasserstoffperoxyds pflegt man in Gewichts- und Volumprozenten auszudrücken.

Beispiel: 10 *ccm* der obenerwähnten verdünnten Lösung = 1 *ccm* der ursprünglichen Wasserstoffperoxydlösung erforderten 17.86 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, entsprechend:

$$17.86 \cdot 0.0017008 = 0.030376 \text{ g H}_2\text{O}_2.$$

100 *ccm* <sup>1)</sup> käufliches Wasserstoffperoxyd enthalten rund 3.04 Gewichtsprocente  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

<sup>1)</sup> Da das spezifische Gewicht der verdünnten Wasserstoffperoxydlösung gleich 1 angenommen werden kann, so gibt obiges Resultat direkt die Gewichtsprocente an.

Das Resultat, in Volumprozenten ausgedrückt, gibt an, wieviel Kubikzentimeter Sauerstoff 100 *ccm* des Wasserstoffperoxyds für sich zu entwickeln vermag.

Wenden wir das auf obiges Beispiel an.

100 *ccm* Wasserstoffperoxyd enthalten 3·04 *g*  $H_2O_2$ . Nun entwickelt 1 Gr.-Mol.  $H_2O_2$  bei der Zersetzung:

$$\begin{array}{ccc} H_2O_2 & H_2O & O \\ 34\cdot016 & = 18\cdot016 + 16 & = 11195\cdot5 \text{ ccm Sauerstoff; folglich} \\ & & \text{entwickeln } 3\cdot04 \text{ g } H_2O_2: \end{array}$$

$$34\cdot016 : 11195\cdot5 = 3\cdot04 : x$$

$$x = \frac{3\cdot04 \cdot 11195\cdot5}{34\cdot016} = 1000\cdot5 \text{ ccm Sauerstoff bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm.}$$

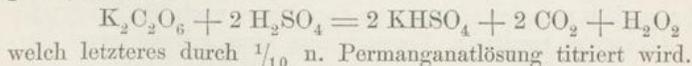
100 *ccm* des käuflichen Wasserstoffperoxyds entwickeln 1000·5 *ccm* Sauerstoff, also 10mal ihr eigenes Volum. Dies nennt man 10volumprozentiges Wasserstoffperoxyd.

|   |   |                            |
|---|---|----------------------------|
| 100 <i>ccm</i> 3 $\frac{0}{10}$ iges Wasserstoffperoxyd | = | 10vol. $\frac{0}{10}$      |
| 100 <i>ccm</i> 6 $\frac{0}{10}$ „                       | = | 20vol. $\frac{0}{10}$      |
| 100 <i>ccm</i> 9 $\frac{0}{10}$ „                       | = | 30vol. $\frac{0}{10}$ etc. |

### 11. Bestimmung des Kaliumperkarbonats.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. } KMnO_4 = \frac{K_2C_2O_6}{2} = \frac{198\cdot3}{2} = 99\cdot15 \text{ g } K_2C_2O_6.$$

Man bringt 0·25 *g* Kaliumperkarbonat in 300 *ccm* kalte verdünnte Schwefelsäure (1 : 30), wobei es sich unter heftiger Kohlendioxydentwicklung und Bildung eines Äquivalents Wasserstoffperoxyd löst:

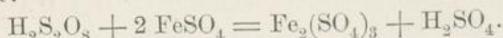


### 12. Bestimmung der Persulfate (Perschwefelsäure, Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ ).

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. } KMnO_4 = \frac{R_2S_2O_8}{2} \left\{ \begin{array}{l} 97\cdot068 \text{ g } H_2S_2O_8 \\ 114\cdot102 \text{ g } (NH_4)_2S_2O_8 \\ 135\cdot21 \text{ g } K_2S_2O_8. \end{array} \right.$$

Die Lösung der Perschwefelsäure reduziert Permanganatlösung nicht und reagiert nicht auf Titansäure; dagegen oxydiert sie Ferrisalze sofort in der Kälte zu Ferrisalzen und kann vermöge dieses Verhaltens leicht und genau bestimmt werden. Das Ammonium- und das Kaliumsalz sind Handelsprodukte und werden wie folgt analysiert. Man wägt 0·3 *g* des Salzes in einem 400 *ccm* fassenden

Ventilkolben ab, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd, fügt 30 *ccm* einer frisch titrierten Ferrosulfatlösung und 200 *ccm* heißes destilliertes Wasser hinzu, verschließt den Kolben und schwenkt um, wobei das Salz, unter Oxydation des Ferrosulfats, leicht in Lösung geht:



Nachdem alles Salz gelöst ist, kühlt man den Inhalt des Kolbens durch Einstellen in kaltes Wasser ab und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$  zurück.<sup>1)</sup>

Man habe gefunden:

30 *ccm* Ferrosulfatlösung erfordern T *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.  
 30 *ccm* „ + a g Persulfat „ t *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.  
 a g Persulfat erfordern (T — t) *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.

Handelt es sich um die Analyse des Kaliumsalzes, so haben wir (da 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$   $\text{KMnO}_4 = 135.21$  g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$   $\text{KMnO}_4 = 0.013521$  g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ):

(T — t) 0.013521 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in a g des käuflichen Salzes und in Prozenten:

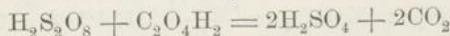
$$a : (T - t) \cdot 0.013521 = 100 : x$$

$$x = \frac{1.3521 \cdot (T - t)}{a} = \% \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8.$$

Mit dem Ammoniumsalze verfährt man ganz analog.

Die zu dieser Bestimmung zu verwendende Ferrosulfatlösung wird bereitet, indem man, roh abgewogen, 30 g kristallisiertes Ferrosulfat ( $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ) in 900 *ccm* Wasser löst und das Volum durch Zusatz von konzentrierter reiner Schwefelsäure zu 1000 *ccm* ergänzt.

Sehr gut läßt sich der Gehalt von Persulfaten nach R. Kempf<sup>2)</sup> mittelst Oxalsäure ermitteln. Versetzt man eine schwefelsaure Persulfatlösung mit Oxalsäure, so findet keine merkliche Reaktion statt; fügt man aber eine geringe Menge Silbersulfat als Katalysator der Mischung zu, so beginnt sofort eine lebhaft Kohendioxydentwicklung, die bei Wasserbadtemperatur nach wenigen Minuten aufhört, ein Zeichen der vollendeten Zerstörung der Perschwefelsäure:



Zieht man die unverbrauchte Oxalsäure (die man nach Seite 464 durch Titration mit Permanganat ermittelt) von der ursprünglich

<sup>1)</sup> Man muß die Ferrosulfatlösung zu dem Persulfat zusetzen und hierauf das heiße Wasser, nicht umgekehrt, weil das Persulfat hierbei eine geringfügige Zersetzung erleidet, wodurch die Resultate ca. 0.5% zu niedrig ausfallen.

<sup>2)</sup> R. Kempf, B. B. 38 (1905). S. 3965.

angewendeten Menge ab, so erhält man ein Maß für die vorhanden gewesene Perschwefelsäure.

Ausführung: ca. 0·5 g Persulfat versetzt man in einem 400 *ccm* Erlenmeyerkolben mit 50 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure und 20 *ccm* einer Lösung von 0·2 g Silbersulfat in 10%iger Schwefelsäure und erhitzt im Wasserbade, bis die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung aufhört, was in 15—20 Minuten der Fall ist. Hierauf verdünnt man die Lösung auf ca. 100 *ccm* mit Wasser von etwa 40° und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Permanganat. Weitere Methoden zur Persulfatanalyse siehe Seite 462.

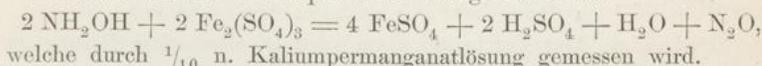
### 13. Bestimmung des Hydroxylamins nach Raschig.<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{NH}_2\text{OH}}{2} = \frac{33\cdot034}{2} = 16\cdot517 \text{ g NH}_2\text{OH.}$$

Prinzip: Hydroxylamin wird durch Ferrisalze in der Hitze, in saurer Lösung glatt zu Stickoxydul und Wasser oxydiert, nach der Gleichung:

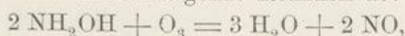


Dabei entsteht eine äquivalente Menge Ferrosalz:



Ausführung: 0·1 g des Hydroxylaminsalzes löst man in einem 500 *ccm* fassenden Kolben in wenig Wasser, fügt 20 *ccm* kaltgesättigte Eisenammoniumalaunlösung und 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:4) hinzu, erhitzt zum Sieden und erhält so mindestens 5 Minuten lang. Nun verdünnt man mit ausgekochtem Wasser auf ca. 300 *ccm* und titriert sofort mit Permanganatlösung.

Bemerkung: Wendet man nur wenig mehr als die theoretische Menge Ferrisalz an, so verläuft die Oxydation des Hydroxylamins nicht glatt nach der obigen Gleichung, sondern es spielt sich daneben in wechselnden Verhältnissen folgende Reaktion ab:

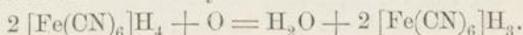


so daß es unmöglich ist, konstante Resultate zu erhalten.

### 14 Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure nach de Haën.<sup>2)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 = 368\cdot56 \text{ g.}$$

Prinzip: Durch Oxydation in saurer Lösung geht die Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferricyanwasserstoffsäure über:



<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 241, S. 190.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 90, S. 160.

Da es sich in der Praxis um die Bestimmung des Kaliumsalzes der Ferrocyanwasserstoffsäure (des gelben Blutlaugensalzes) handelt, so ist der Titer der Permanganatlösung in Werten dieses Salzes anzugeben.

**Ausführung:** Man löst 0.9 g des zu prüfenden Salzes in 100 *ccm* Wasser, fügt 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure hinzu und läßt zu dieser Lösung, welche sich in einer Porzellanschale befindet, Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung fließen. Es ist nicht ganz leicht, den Endpunkt zu erkennen. Beim Ansäuern wird die Lösung des Blutlaugensalzes milchig trüb, mit einem Stich ins Blaue, nimmt auf Zusatz von Permanganat einen gelblichen Ton an, wird später grün, und erst auf Zusatz von mehr Permanganat tritt die rötliche Endfarbe auf. Wegen der Schwierigkeit, den Endpunkt der Reaktion festzustellen, empfiehlt de Haën, den Titer der Permanganatlösung nicht mit Eisen, sondern mit reinem Ferrocyankalium  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$  zu stellen.

#### 15. Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3 = 329.41 \text{ g.}$$

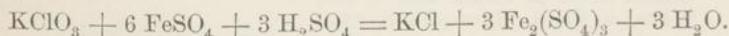
**Prinzip:** Das Ferricyanalkalium wird in alkalischer Lösung zu Ferrocyanalkalium reduziert und letzteres, wie oben angegeben, mit Kaliumpermanganat titriert.

**Ausführung:** Man löst in einem 300 *ccm*-Kolben 6.0 g des Ferricyanids in Wasser, macht mit Kalilauge stark alkalisch, erhitzt zum Sieden und gießt eine konzentrierte Ferrosulfatlösung hinzu. Anfangs fällt gelbbraunes Ferrihydroxyd, später schwarzes Ferriferrooxyd, welches die Beendigung der Reduktion anzeigt. Nun läßt man erkalten, verdünnt bis zur Marke, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert 50 *ccm* des Filtrats (= 1.0 g Substanz) mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.

#### 16. Bestimmung der Chlorsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{RClO}_3}{6 \bullet} = \begin{array}{l} 20.433 \text{ g KClO}_3 \\ 17.75 \text{ g NaClO}_3 \end{array}$$

Man löst ca. 5 g des Kaliumchlorats oder ca. 4 g des Natriumchlorats zu 1 l, mischt und bringt 10 *ccm* in einen Ventilkolben, woraus die Luft durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt wurde, fügt 50 *ccm* der sub 12, Seite 484, beschriebenen und frisch titrierten sauren Ferrosulfatlösung hinzu und kocht 10 Minuten. Dabei findet folgende Reaktion statt:



Nach dem Erkalten verdünnt man mit ausgekochtem kaltem Wasser, fügt 10 *ccm* Mangansulfat hinzu<sup>1)</sup> und titriert den Überschub des Ferrosulfats zurück. Wir haben dann:

50 *ccm* Ferrosulfat                      erford.  $T$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lös.  
 50 *ccm*                      + 10 *ccm* Chloratlös.                      "     $t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lös.

$$10 \text{ ccm Chloratlös.} = \frac{a}{100} g \text{ Substanz} = (T - t) \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } \text{KMnO}_4\text{-Lös.}$$

Handelt es sich um die Bestimmung des Kaliumchlorats, so enthalten  $a$  *g* Substanz:  $(T - t) \cdot 0.20433$  *g*  $\text{KClO}_3$  und der Prozentgehalt beträgt:

$$\frac{20.433 \cdot (T - t)}{a} = \% \text{ KClO}_3.$$

Für Natriumchlorat verfährt man ganz analog.

#### 17. Bestimmung der Salpetersäure nach Pelouze-Fresenius.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{RNO}_3}{3} = \begin{cases} 21.006 \text{ g HNO}_3 \\ 28.353 \text{ g NaNO}_3 \\ 33.720 \text{ g KNO}_3 \end{cases}$$

Die Methode beruht darauf, daß beim Erhitzen eines Nitrats, bei Gegenwart von viel Salzsäure und Ferrochlorid, letzteres zu Ferrichlorid oxydiert und die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert wird:  
 $2 \text{KNO}_3 + 6 \text{FeCl}_2 + 8 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{FeCl}_3.$

Als Maß für die vorhandene Nitratmenge haben wir nun:

1. das oxydierte Ferrosalz,
2. das erzeugte Ferrisalz,
3. das gebildete Stickoxyd.

Auf die Messung des Stickoxyds gründet sich die Seite 344 schon besprochene Methode von Schlösing-Grandeau. C. D. Braun<sup>2)</sup> mißt das gebildete Ferrisalz, Pelouzi und Fresenius das verbrauchte Ferrosalz.

Ausführung: In einen langhalsigen Kolben bringt man eine genau abgewogene Probe Blumendrahtes (ca. 1.5 *g*) und verdrängt die Luft aus dem Kolben durch 2—3 Minuten langes Einleiten von reinem Kohlendioxyd. Hierauf setzt man 30—40 *ccm* konzentrierte reine Salzsäure hinzu, verschließt den stets schräg zu haltenden Kolben mittels einer mit Gas-Ein- und -Ableitungsrohr versehenen Kautschukpfropfens, leitet in langsamem Strome  $\text{CO}_2$  durch, indem man gleichzeitig bis zur völligen Lösung des Eisens auf dem Wasserbade erhitzt und läßt dann im  $\text{CO}_2$ -Strome erkalten. Unterdessen

<sup>1)</sup> Vgl. S. 473.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 81 (1860), S. 421.

wägt man ca. 0.25—0.3 g des Nitrats in einem einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen ab, wirft dieses rasch in den Zersetzungskolben und verschließt sofort wieder. Nun stellt man den Kolben in schräger Lage auf das Wasserbad und erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, unter beständigem Durchleiten von  $\text{CO}_2$ . Die Gasableitungsröhre taucht während der ganzen Operation in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, so daß jedes Eindringen von Luft in den Kolben ausgeschlossen ist. Man erhitzt nun den Inhalt des Kolbens so lange zum wallenden Sieden, bis die dunkelbraune Farbe desselben verschwindet und die rein gelbe Farbe des Eisenchlorids zum Vorschein kommt. Um ganz sicher zu sein, setzt man das Erhitzen noch etwa 5 Minuten fort und läßt im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten. Hierauf gießt man den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas, spült den Kolben mit ausgekochtem Wasser nach und verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf ca. 4—500 ccm, fügt 10 ccm Mangansulfatlösung hinzu und titriert das nicht oxydierte Eisen mit  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zurück.

Nun bestimmt man den Eisengehalt des verwendeten Blumen drahtes in einem besonderen Versuche mittels einer kleineren abgewogenen Menge desselben. Man löst das Eisen in Salzsäure, unter genau den gleichen Bedingungen wie bei der eigentlichen Analyse, und führt die Titration nach Zusatz von Mangansulfat aus.

Die Berechnung geschieht wie folgt:

Angewandt seien a g Salpeter und p g Blumendraht und zum Zurücktitrieren des überschüssigen Eisens seien t ccm  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{KMnO}_4$  verbraucht worden; ferner seien zur Titrierung von p g Blumendraht allein T ccm  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erforderlich.

Wir haben nun:

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| p g Eisen erfordern . . . .        | T ccm $\frac{1}{2}$ n. $\text{KMnO}_4$   |
| p g „ + a g $\text{KNO}_3$ . . . . | t ccm $\frac{1}{2}$ n. $\text{KMnO}_4$   |
| a g $\text{KNO}_3$                 | = (T—t) $\frac{1}{2}$ n. $\text{KMnO}_4$ |

daher enthalten a g Salpeter : (T—t) . 0.016860 g  $\text{KNO}_3$  und in Prozenten:

$$\frac{(T-t) \cdot 1.6860}{a} = \% \text{KNO}_3. ^1)$$

<sup>1)</sup> Die Berechnung kann selbstverständlich aus dem verbrauchten Eisen direkt vorgenommen werden. Man hat dann:

$$\text{Fe} : \frac{1}{3} \text{KNO}_3 = (p - t \cdot 0.02795) : x$$

$$x = \frac{(p - t \cdot 0.02795) \cdot \text{KNO}_3}{3 \text{ Fe}} \text{ g KNO}_3 \text{ in a g Substanz,}$$

$$\text{und in Prozenten: } \frac{100 (p - t \cdot 0.02795) \cdot \text{KNO}_3}{3 \cdot \text{Fe} \cdot a} = \% \text{KNO}_3.$$

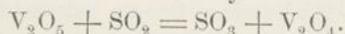
Bemerkung: Diese Methode liefert sehr genaue Resultate, ebenso genau wie die Methode von Devarda (vgl. S. 342), ist aber weniger bequem als diese.

Etwas rascher läßt sich die obengeschilderte Methode ausführen, wenn man einfach den Eisengehalt des Blumendrahtes zu 99.7% annimmt und auf eine besondere Titration des Blumendrahtes verzichtet. Die Mühe ist aber klein und die Resultate genauer, und darum ist es zu empfehlen, die Titration auszuführen. Anstatt das nicht verbrauchte Ferrosalz mit Permanganat, nach Zusatz von Mangansulfat, zurück zu titrieren, kann dies mit Kaliumdichromat direkt in der salzsauren Lösung geschehen. Über die Bestimmung des gebildeten Ferrisalzes (vgl. S. 521, 527 und 529).

### 18. Bestimmung der Vanadinsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{V}_2\text{O}_5}{20} = \frac{182.4}{20} = 9.12 \text{ g V}_2\text{O}_5.$$

Man leitet in die schwefelsaure Lösung eines Alkalivanadats Schwefeldioxyd bei Siedehitze, bis die Lösung rein blau erscheint; die Vanadinsäure wird dabei zu Vanadylsalz reduziert:



Hierauf setzt man das Kochen unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd fort, bis das überschüssige  $\text{SO}_2$  völlig vertrieben ist, was man daran erkennt, daß das aus der Flüssigkeit entweichende Gas in eine sehr verdünnte schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung geleitet, diese nicht mehr entfärbt, und titriert heiß mit  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung.

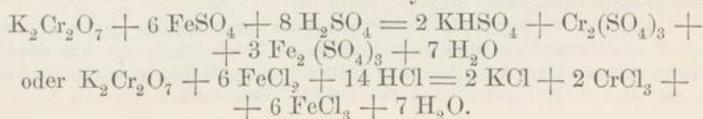
In der Hitze läßt sich der Endpunkt der Reaktion sehr schön erkennen, in der Kälte aber nicht. Von dieser genauen Methode macht man Gebrauch, wenn es sich um die Bestimmung des Vanadins in Eisen, Stahl und Gesteinen handelt. (Vgl. S. 230 und 231.)

### Die Kaliumdichromatmethode.

Bestimmung des Eisens nach der Methode von Penny.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Fe} = 55.9 \text{ g Eisen.}$$

Prinzip: Versetzt man eine salz- oder schwefelsaure Ferrosalzlösung mit einer Alkalichromatlösung, so findet sofort in der Kälte Reduktion des Chromats und Oxydation des Ferrosalzes statt:



Dabei färbt sich, infolge der Bildung des Chromisalzes, die Lösung smaragdgrün.

Den Endpunkt der Reaktion erkennt man durch Prüfen, ob ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung noch die Turnbullaureaktion liefert; sobald diese nicht mehr auftritt, ist kein Ferrosalz mehr vorhanden, die Reaktion ist beendet.

Die zu dieser Titration erforderliche  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumdichromatlösung bereitet man durch Lösen von  $\frac{K_2Cr_2O_7}{60} = 4.9083 \text{ g}$  des nach Seite 36 gereinigten und bei  $130^\circ$  getrockneten Salzes. Anhaftende Feuchtigkeit durch Schmelzen zu beseitigen, ist durchaus zu verwerfen, weil sehr leicht durch Überhitzung oder Einwirkung von Staubschweben Reduktion eintritt. Man erhält so niemals eine klare Lösung; stets ist grünes  $Cr_2O_3$  in der Lösung suspendiert, freilich oft nur in minimalen Spuren.

Ausführung der Titration: Zu der in einem Becherglase befindlichen sauren Ferrosalzlösung (mit ca.  $0.1-0.15 \text{ g}$  Eisen pro  $100 \text{ cm}^3$ ) läßt man aus einer Glashahnbürette, im Notfalle auch aus einer gewöhnlichen Mohrschen Bürette mit Schlauchverschluß, von der  $\frac{1}{10}$  n.  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung fließen.

Von Zeit zu Zeit bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit auf eine weiße Porzellanplatte und daneben einen solchen von einer verdünnten, höchstens  $2\%$ igen Lösung von Ferricyankalium<sup>1)</sup> und bewirkt mittels eines Glasstabes, daß der Tropfen der Probelösung zu der Ferricyankaliumlösung fließt. Bei Anwesenheit von viel Ferrosalz tritt natürlich sofort eine deutliche Blaufärbung ein; in dem Maße aber, wie das Ferrosalz ab- und das Ferrisalz zunimmt, erhält man eine Grünfärbung, die an den Rändern des in die Ferricyankaliumlösung eindringenden Tropfens am deutlichsten ist.

Sobald keine Spur von Grünfärbung mehr konstatiert werden kann, ist die Reaktion beendet. Bei allen Analysen nach dieser Methode führe man mindestens zwei Titrationen aus; die erste ist durch das häufige Tüpfeln nur annähernd richtig. Bei der zweiten kann man fast die ganze erforderliche Menge des Dichromats auf einmal zusetzen und braucht dann zum Tüpfeln mit Ferricyankalium höchstens 2—3 Tropfen der Lösung, welche auf das Gesamtergebnis ohne merklichen Einfluß sind.

<sup>1)</sup> Das zu verwendende Ferricyankalium muß absolut frei von Ferrocyanalkalium sein und da ersteres an der Luft durch Staub oft oberflächlich in nachweisbaren Mengen in letzteres übergeht, so spült man das Salz mehreremal, vor dem endgültigen Lösen, mit kaltem Wasser ab.

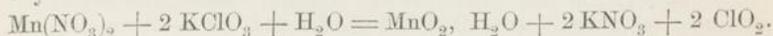
Bemerkung: Als Tüpfelmethode steht die Dichromat- der Permanganatmethode an Genauigkeit etwas nach, auf der anderen Seite aber besitzt sie gewisse Vorzüge vor der letzteren; so kann sie ohne Zusatz von Mangansalzen zur Bestimmung von Ferrosalzen in salzsaurer Lösung verwendet werden, auch dann, wenn die Lösung durch suspendierte unlösliche Salze, Filterfasern etc. getrübt ist. Bei der Titration des Eisens mit Kaliumpermanganat in trüben Lösungen läßt sich der Endpunkt nicht so scharf bestimmen. Nicht zu unterschätzen ist ferner der Umstand, daß die normale Kaliumdichromatlösung ohne weiteres bereitet werden kann, durch Abwägen und Lösen der erforderlichen Menge des reinen trockenen Salzes zum Liter. Eine weitere Kontrolle des Titers ist unnötig.

### Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahlsorten.

b) nach W. Hampe.<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{Mn}}{20} = \frac{55}{20} = 2.75 \text{ g Mn.}$$

Prinzip. Behandelt man ein Manganosalz mit Salpetersäure und Kaliumchlorat in der Wärme, so wird alles Mangan zu  $\text{MnO}_2$  oxydiert:



Das  $\text{MnO}_2$  in einem gemessenen Volum saurer Ferrosulfatlösung gelöst und das nicht oxydierte Ferro-eisen mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zurücktitriert.

Ausführung: Man löst von manganreichen Verbindungen, Ferromangan 0.3—0.5 g, von Spiegeleisen 1 g, von manganarmen Verbindungen, wie Eisen und Stahl, 2—3 g in einem 600 ccm fassenden Erlenmeyerkolben in 70 ccm Salpetersäure ( $d = 1.2$ ) auf. Dabei erhitzt man allmählich zum Sieden und erhält so lange im Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Um hiebei keine Verluste durch Spritzen zu erleiden, hängt man einen Trichter in den Hals des Kolbens. Sobald die Oxyde des Stickstoffes völlig vertrieben sind, setzt man, ohne das Sieden zu unterbrechen, 12 g Kaliumchlorat hinzu und setzt das Sieden fort, bis nur noch wenige Kubikzentimeter der Flüssigkeit übrig sind und der Boden anfängt trocken zu werden.<sup>2)</sup> Nun läßt man etwas abkühlen, fügt ca. 200 ccm

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 7 (1883), S. 73, u. Ch. Ztg. 9 (1885), S. 1478. Vgl. auch Ukena, Stah. u. Eisen, II (1891), S. 373.

<sup>2)</sup> Bei manganarmen Verbindungen (Eisen, Stahl) darf man das Eindampfen nicht so weit treiben, weil sich dabei leicht basisches Eisensalz abscheidet, das bei der späteren Titration störend wirkt.

kaltes Wasser hinzu und filtriert durch ein doppeltes Filter von 8 cm Durchmesser<sup>1)</sup> und wäscht den Niederschlag durch vorsichtiges Aufgießen<sup>2)</sup> von kaltem Wasser, bis einige Tropfen des Filtrats auf Jodkaliumstärkepapier gebracht keine Bläuung mehr geben. Die an der Kolbenwandung haftende kleine Menge des Niederschlages, läßt man ruhig im Kolben; man muß nur Sorge tragen, den Kolben mit Wasser gut auszuspülen. Nach dem völligen Auswaschen des Niederschlages bringt man ihn samt Filter in den Kolben, fügt 50—75 ccm titrierte saure Ferrosulfatlösung<sup>3)</sup> hinzu und schüttelt um, bis der Niederschlag sich löst,<sup>4)</sup> verdünnt mit 100 ccm Wasser und titriert das nicht oxydierte Ferroeisen mit  $\frac{1}{10}$  n. Permanganatlösung zurück.

Die Berechnung des Mangans geschieht wie folgt:

Es seien  $a$  g Ferromangan zur Analyse verwendet worden; ferner

$$\begin{aligned} \text{verbrauchen } 50 \text{ ccm Ferrosulfatlösung} &= T \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 \\ \text{und } 50 \text{ ccm } &+ a \text{ g Subst.} = t \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 \\ \text{Daher verbrauchen } a \text{ g Substanz} &= (T - t) \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 \end{aligned}$$

d. h. eine dieser Permanganatmenge äquivalente Eisenmenge, die wir nicht ausrechnen, da:

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{1}{10} \text{ Fe} = \frac{1}{20} \text{ Mn} = 2.75 \text{ g Mn}$$

anzeigen, so zeigt 1 ccm 0.00275 g Mn und  $(T - t)$  ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$  zeigen  $(T - t) \cdot 0.00275$  g Mn in  $a$  g Ferromangan.

Es ist daher

$$\begin{aligned} a : (T - t) \cdot 0.00275 &= 100 : x \\ x &= \frac{0.275 \cdot (T - t)}{a} = \% \text{ Mn.} \end{aligned}$$

Bemerkung. Da bei der Titration der Ferrosulfatlösung das Papier des Filters das Resultat beeinflussen kann, so führt man die Titerstellung dieser Lösung ebenfalls bei Gegenwart von einem Filter von derselben Größe aus.

Diese Methode eignet sich ganz vorzüglich zur Bestimmung des Mangans in allen Eisensorten.

<sup>1)</sup> Man versäume nicht, sich von der vollständigen Ausfällung des Mangans zu überzeugen durch Vornahme der Volhardschen Reaktion, vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 120.

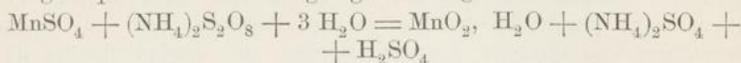
<sup>2)</sup> Durch Aufspritzen des Wassers wird der Niederschlag aufgewirbelt und geht dann trübe durchs Filter.

<sup>3)</sup> 50 g kristallisiertes Ferrosulfat werden in einem Gemische von 800 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure gelöst.

<sup>4)</sup> Sollte der Niederschlag sich nicht vollständig lösen, so fehlt es an Ferrosalz; in diesem Falle fügt man noch 10—20 ccm hinzu.

b) nach G. v. Knorres Persulfatverfahren.<sup>6)</sup>

Prinzip. Erhitzt man eine Lösung von Mangansulfat, welche etwas freie Schwefelsäure enthält mit Ammoniumpersulfat, so wird das Mangan quantitativ als manganige Säure gefällt



welch letzteres, wie bei der Chloratmethode von H a m p e mittels Ferrosulfat titriert wird.

Ausführung: Von den harten Eisensorten (Ferromangan, Spiegeleisen, etc.) verwendet man im Stahlmörser möglichst fein zerkleinertes Material, und zwar von Ferromangan 0·3—0·5 g, von Spiegeleisen 1 g zur Analyse. Von den weicheren Eisensorten (Flußeisen, Flußstahl etc.) verwendet man 3 g Bohrspäne. Die abgewogene Substanz wird in Becherglas mit Schwefelsäure (1 : 10) bei Siedetemperatur behandelt; die harten Eisensorten mit 50, die weichen mit 60 *ccm*. Sobald die Wasserstoffentwicklung aufhört, filtriert man die Lösung durch ein kleines Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis im Filtrat mit Ferricyankalium kein Eisen mehr nachgewiesen werden kann. Häufig, namentlich bei siliziumreichem Ferromangan, enthält der in Schwefelsäure unlösliche Rückstand noch Mangan, weshalb man bei genauen Analysen nach L e d e b u r das Filter samt Rückstand in einem Platintiegel naß verbrennt und den Glührückstand mit einigen Tropfen Flußsäure und ca.  $\frac{1}{2}$  *ccm* konzentrierter Schwefelsäure versetzt und im Luftbade bis zum Entweichen Schwefelsäuredämpfe erhitzt. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt des Tiegels mit Wasser in das Becherglas zu der Hauptlösung. Hierauf setzt man 150 *ccm* (für Flußeisen 250 *ccm*) Persulfatlösung (ca. 60 g Ammonpersulfat pro 1 l)<sup>1)</sup> hinzu, verdünnt mit Wasser auf etwa 300 *ccm* und erhitzt zum Sieden. Nachdem die Flüssigkeit 15 Minuten lang gekocht hat, läßt man den Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein Doppelfilter von 8 *cm* Durchmesser, wäscht und titriert mit Ferrosulfat, genau wie bei der Chloratmethode (vgl. S. 491).

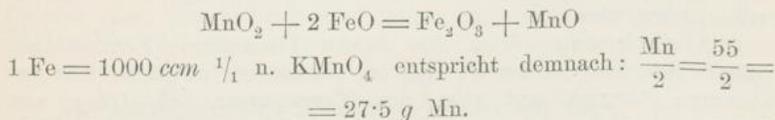
Bemerkung. Nach L e d e b u r liefert die Methode stets etwas zu niedrige Zahlen und er empfiehlt den Eisentiter des Permanganats statt mit dem theoretischen Wert 0·491, mit 0·501 zu multiplizieren. Nach Versuchen, die Herr O e s c h in diesem Laboratorium ausführte, findet man unter Anwendung des theoretischen Wertes richtige Resultate.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 14 (1901), S. 1149.

<sup>1)</sup> Da das käufliche Salz stets kleine Mengen Bleisulfat und häufig Bleiperoxyd enthält, so läßt man die Lösung vor dem Gebrauche stehen, bis diese Körper sich abgesetzt haben, und gießt dann die überstehende klare Lösung ab.

c) Nach J. Pattinson.<sup>1)</sup>

Prinzip: Versetzt man eine eisenhaltige Manganlösung bei Gegenwart von Kalziumsalzen mit Chlorkalklösung, so fällt alles Eisen und Mangan aus, letzteres in Form von Dioxyd, das bestimmt wird durch Lösen des ganzen Niederschlages in einem Überschusse von titrierter Ferrosulfatlösung und Zurücktitrieren des Überschusses an Ferrosulfat.



Ausführung: Man löst 5 g Eisen oder Stahl (von Ferromangan 1 g) in Salzsäure, oxydiert die Lösung mit Salpetersäure, verdampft auf ein kleines Volumen, gießt in einen 100 *ccm* Kolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Von der gut gemischten Lösung bringt man 20 *ccm* in ein ca. 1 l fassendes Becherglas und neutralisiert mit reinem Kalziumkarbonat. Man setzt das Kalziumkarbonat in kleinen Portionen hinzu, bis die Lösung schließlich ganz dunkelbraun, aber noch klar erscheint. Hierauf fügt man 50 *ccm* Chlorkalklösung<sup>2)</sup> und gleich darauf Kalziumkarbonat unter beständigem Umrühren hinzu, bis ein Teil desselben beim weiteren Umrühren nicht mehr gelöst wird. Nun versetzt man den schlammigen Inhalt des Glases mit 700 *ccm* heißem Wasser, rührt um und läßt den Niederschlag sich absetzen, was leicht in 2–3 Minuten geschieht. Ist die überstehende Lösung violett (infolge der Bildung von Kalziumpermanganat), so fügt man 1–2 Tropfen Alkohol hinzu, kocht auf und läßt den Niederschlag sich wieder absetzen, wobei die überstehende Flüssigkeit meist farblos wird. Sollte die aber doch noch violett erscheinen, so fügt man wieder Alkohol hinzu, kocht auf etc., bis sie farblos wird. Jetzt gießt man die überstehende Lösung durch ein Filter, das in einem mit Platinkonus versehenen Trichter sitzt und auf einem Filtrierkolben befestigt ist. Den Niederschlag wäscht man viermal durch Dekantation mit je 300 *ccm* heißem Wasser, bringt ihn, ohne sich um die an der Becherglaswandung festhaftenden Reste zu kümmern, auf das Filter, und wäscht unter Anwendung der Pumpe so lange aus, bis die Waschflüssigkeit Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Nun bringt man den Niederschlag samt Filter in das Becherglas, worin die Fällung geschah, fügt 50 *ccm* einer schwefelsauren, mit Kalium-

<sup>1)</sup> Journ. of the Ch. Soc. 1879 (Juni), S. 365.

<sup>2)</sup> Die Chlorkalklösung bereitet man durch Schütteln von 15 g frischem Chlorkalk mit einem Liter Wasser und Stehenlassen bis zur Klärung der Lösung.

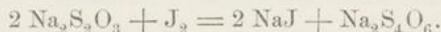
dichromat frisch eingestellten Ferrosulfatlösung<sup>1)</sup> hinzu, rührt um, bis der Niederschlag sich vollständig löst<sup>2)</sup> (Filtrierpapier und manchmal etwas Gips bleiben ungelöst) und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit Kaliumdichromatlösung zurück. Um jeden Fehler, der durch Reduktion der Dichromatlösung durch das Filter entstehen könnte, zu kompensieren, setzt man bei der Titerstellung der Ferrosulfatlösung ebenfalls ein gleichgroßes Filter der Lösung hinzu.

Die Berechnung ist der unter *a* ganz analog.

Bemerkung: Diese Methode ist nach meinen Erfahrungen eine der besten zur Bestimmung des Mangans in manganarmen Eisensorten. Es lassen sich leicht in vier Stunden vier solcher Bestimmungen nebeneinander vollenden. Für die Untersuchung manganreicher Legierungen eignet sich diese Methode nicht so gut, wie die beiden vorhergehenden.

### Jodometrie.

Die folgende Reaktion bildet die Grundlage der Jodometrie.



Versetzt man also eine unbekannte Jodlösung mit etwas Stärkelösung und läßt zu der blaugewordenen Flüssigkeit aus einer Bürette die Natriumthiosulfatlösung fließen, so schlägt, sobald alles Jod nach obiger Gleichung zu Jodwasserstoff (NaJ) reduziert ist, die blaue Farbe sofort in farblos um. Diese Reaktion zählt zu den empfindlichsten der analytischen Chemie. Ist also eine Natriumthiosulfatlösung von bekannter Stärke gegeben, so haben wir nicht nur ein Mittel, um freies Jod, sondern auch um alle diejenigen Körper zu bestimmen, welche mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Chlor entwickeln. Die Jodometrie ist nicht nur eine der exaktesten analytischen Methoden, sondern auch eine von allgemeiner Anwendbarkeit. Wir bedürfen hiezu einer  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung, einer  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung<sup>3)</sup> und als Indikator einer Stärkelösung.

### Bereitung der $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

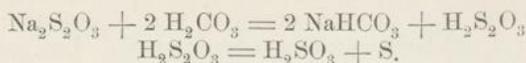
Aus obiger Gleichung ist ersichtlich, daß 1 G.-At. J = 1 G.-Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  = 1 G.-At. H ist. Wir müssen daher genau  $\frac{1}{10}$  G.-Mol. des kristallisierten Natriumthiosulfats ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) zum Liter lösen. Eine derartige Lösung würde aber sehr rasch ihren Titer verändern, wegen der zersetzenden

<sup>1)</sup> 20 g kristallisiertes Ferrosulfat löst man in ein Gemisch von 800 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure.

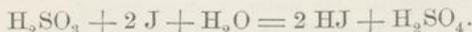
<sup>2)</sup> Sollte der Niederschlag sich nicht vollständig lösen, so fügt man noch etwas Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, bis die braune Farbe vollständig verschwindet.

<sup>3)</sup> In einigen wenigen Fällen wendet man  $\frac{1}{100}$  n. Lösungen an.

Wirkung der im destillierten Wasser enthaltenen Kohlensäure:



und zwar würde der Titer stetig wachsen, weil die entstandene schweflige Säure mehr Jod verbraucht als die Menge Thioschwefelsäure, aus der sie entstanden ist:



Nachdem alle in dem destillierten Wasser vorhandene Kohlensäure verbraucht ist, hält sich die Lösung monatelang ohne nennenswerte Veränderung (vgl. weiter unten).

Man bereitet sich daher eine größere Menge (ca. 5 l) Natriumthiosulfatlösung durch rohes Abwiegen der erforderlichen Menge des käuflichen Salzes, und zwar löst man ca. 125 g des kristallisierten Salzes<sup>1)</sup> zu 5 l und stellt nach 8—14tägigem Stehen den Titer dieser Lösung nach einer der folgenden Methoden.

#### Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung.

##### a) Mit reinem Jod.

Das im Handel vorkommende Jod ist durch Chlor, Brom, Wasser und manchmal durch Cyan verunreinigt und muß daher gereinigt werden. Zu diesem Zwecke verreibt man 5—6 g des käuflichen Jods mit 2 g Jodkalium, wobei sich Chlor und Brom, unter Freisetzung einer äquivalenten Jodmenge, zu Chlor- und Bromkalium umsetzen. Man bringt nun das verriebene Gemisch in ein trockenes Becherglas *B*, von ca. 300 *ccm* Inhalt, Fig. 82, setzt das einerseits zugeschmolzene Kugelrohr *K*, das man mit Wasser von Zimmertemperatur füllt, auf, umgibt das Glas mit einem Asbestzylinder und erhitzt auf einem Drahtnetze über ganz kleiner Flamme. Das Jod sublimiert rasch und setzt sich als kristallinische Kruste vollständig an das untere Ende des Kugelrohres an. Es geht hierbei fast kein Jod verloren. Sobald keine oder nur noch ganz wenig violette Dämpfe im Becherglase vorhanden sind, ist die Sublimation beendet.

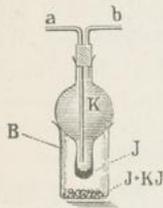


Fig. 82.

Man entfernt die Flamme, läßt erkalten und hebt das Rohr *K* mit der festhaftenden Jodkruste heraus. Um letztere von dem Rohre zu entfernen, leitet man bei *a* kaltes Wasser ein; dadurch zieht sich

<sup>1)</sup>  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  hat das Mol.-Gew. 248.3. Für 1 l  $\frac{1}{10}$  n. Lösung sind 24.83, rund 25 g, für 5 l  $5 \cdot 25 = 125$  g erforderlich.

die Röhre etwas zusammen und die Jodkruste läßt sich nun leicht, als zusammenhängendes Stück, durch leichtes Schieben mit einem reinen Glasstabe entfernen. Man fängt sie auf einem Uhrglase auf, zerdrückt zu groben Stücken und wiederholt die Sublimation, diesmal ohne Jodkaliumzusatz, bei möglichst niedriger Temperatur, um das Jod vollständig frei von Jodkalium zu erhalten. Das so erhaltene Jod zerdrückt man im Achatmörser, bringt es auf ein Uhrglas und läßt es bis zum völligen Trocknen 24 Stunden über Chlorkalzium (nicht Schwefelsäure<sup>1)</sup> in einem Exsikkator mit nicht eingefettetem Deckel<sup>2)</sup> stehen.

Das Abwägen des Jods für die Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung. Man beschickt 2—3 kleine Wäagegläser mit tadellos eingeschliffenen Stöpseln, mit je 2—2·5 g reinem, jodafreiem Jodkalium und  $\frac{1}{2}$  ccm Wasser (nicht mehr), verschließt und wägt nach der Schwingungsmethode genau. Nun öffnet man<sup>3)</sup> die Gläschen, wirft ca. 0·4—0·5 g reines Jod hinein, verschließt sofort und wägt. Gewichts Differenz = Jod. Das Jod löst sich in der konzentrierten Jodkaliumlösung fast momentan auf. Hierauf schiebt man das verschlossene Gläschen durch den Hals eines schräg gehaltenen, mit 200 ccm Wasser und ca. 1 g Jodkalium beschickten, 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolbens, entfernt im Moment des Herunterfallens den Stöpsel und wirft diesen nach. Auf diese Weise geht kein Jod verloren, was in meßbarer Menge der Fall wäre, wenn man den Inhalt des Wäagegläschens in ein Becherglas spülen würde.<sup>4)</sup> Die so erhaltene Jodlösung von bekanntem Gehalt versetzt man unter beständigem Umschwenken mit der Natriumthiosulfatlösung aus der Mohrschen Bürette, bis sie nur noch ganz schwach gelb erscheint, setzt 2—3 ccm Stärkelösung hinzu und titriert sorgfältig weiter bis auf farblos. Aus dem Mittel von 2 oder 3 Bestimmungen wird der Titer der Natriumthiosulfatlösung berechnet. Es wurde so gefunden:

|                           |   |
|---------------------------|---|
| 0·5839 g Jod verbrauchten | 50·07 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; |
|                           | 1 ccm = 0·011661 g Jod                        |
| 0·5774 g Jod verbrauchten | 49·42 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   |
|                           | 1 ccm = 0·011683 g Jod.                       |

Im Mittel zeigt also 1 ccm = 0·011672 g Jod an.

<sup>1)</sup> Ich konnte wiederholt in Jod, das 24 Stunden über Schwefelsäure gestanden hatte, Schwefelsäure nachweisen.

<sup>2)</sup> Fett wird leicht von Joddämpfen angegriffen, unter Bildung von Jodwasserstoff, der zu einer nachträglichen Verunreinigung des Jods beitragen kann.

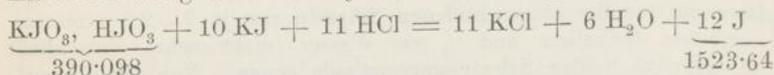
<sup>3)</sup> Da das Lösen des Jodkaliums im Wasser unter starker Temperatureniedrigung vor sich geht, so beschlägt sich das Wäagegläschen außen mit Feuchtigkeit, was bei sofortigem Wägen Fehler bedingen würde. Man entfernt daher die Feuchtigkeit mittels Filtrierpapiers, stellt das Gläschen  $\frac{1}{4}$  Stunde in die Wage, wischt dann mit Hirschleder oder einen leinenen Lappen ab und wägt nach fünf Minuten.

<sup>4)</sup> Wagner machte zuerst auf diese Tatsache aufmerksam, eine Beobachtung, die in diesem Laboratorium bestätigt wurde.

Dividiert man diese Zahl durch die Menge Jod, welche in 1 *ccm* einer wirklichen  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung enthalten sein sollte, also durch 0·012697, so erhält man:  $\frac{0\cdot011672}{0\cdot012697} = 0\cdot9193 =$  dem Faktor, womit jedes Kubikzentimeter der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung multipliziert werden muß, um in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n.-Lösung verwandelt zu werden.

**b) Mit Kaliumbijodat nach C Than.<sup>1)</sup>**

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung mit einer Lösung von Kaliumbijodat, so findet folgende Reaktion statt:



Löst man daher 3·2508 *g* des reinen Kaliumbijodats zu 1 *l* Wasser auf, so scheiden 10 *ccm* dieser Lösung, beim Versetzen mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure, genau so viel Jod aus als in 10 *ccm* einer  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung vorhanden ist. Man kann sich also mit Hilfe dieser Lösung zu jeder Zeit eine bekannte Jodlösung verschaffen und somit die Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung vornehmen. Das Kaliumbijodat kommt jetzt in hohem Grade von Reinheit in den Handel, aber selten so rein, daß man es ohne weiteres zur Herstellung der  $\frac{1}{10}$  n. Lösung verwenden kann. Man bereitet vielmehr eine Bijodatlösung durch Abwägen von 3·2508 *g* und Lösen zum Liter, bestimmt den Titer dieser Lösung mit auf Jod frisch eingestellter Natriumthiosulfatlösung und benützt sie dann, da sie sich vorzüglich hält, zur späteren Kontrolle der Thiosulfatlösung oder zur Titerstellung einer neuen Thiosulfatlösung.

**Ausführung der Titration.** Man bringt in ein Becherglas 1—2 *g* reines Jodkalium, löst in möglichst wenig Wasser, fügt 5 *ccm* Salzsäure (1:5) hinzu und hierauf 20—25 *ccm* der Bijodatlösung (nicht umgekehrt). Es scheidet sich sofort das Jod quantitativ aus. Man verdünnt auf ca. 200 *ccm* mit destilliertem Wasser und titriert wie sub *a* angegeben.

**c) Mit Kaliumpermanganat nach Volhard.<sup>2)</sup>**

Gießt man zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung Kaliumpermanganat, so wird das Permanganat, unter Abscheidung einer äquivalenten Jodmenge, glatt zu Manganosalz reduziert:

$$2 \text{ KMnO}_4 + 10 \text{ KJ} + 16 \text{ HCl} = 12 \text{ KCl} + 2 \text{ MnCl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ J.}$$

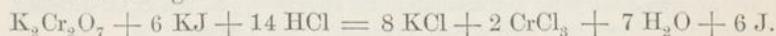
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XVI. (1877), S. 477.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. 242, S. 98.

Ist man im Besitze einer genau eingestellten Kaliumpermanganatlösung, so kann man sie sehr gut zur Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung verwenden. Man verfährt dabei genau so, wie mit der Kaliumbijdodatlösung.

#### d) Mit Kaliumbichromat.

Versetzt man eine saure Jodkaliumlösung (1 : 10)<sup>1)</sup> mit Kaliumbichromat, so wird die Chromsäure in der Kälte quantitativ zu grünem Chromisalz reduziert, unter Freisetzung einer äquivalenten Jodmenge:



Man stellt durch Abwägen von 4.9083 g des gereinigten und bei 130<sup>0</sup> getrockneten Kaliumdichromats (vgl. S. 33) eine  $\frac{1}{10}$  n. Lösung her und verfährt bei der Titerstellung genau wie sub c angegeben, mit dem Unterschiede, daß man, nach dem Versetzen der sauren Jodkaliumlösung mit der gemessenen Probe der Dichromatlösung auf 5—600 ccm mit Wasser verdünnt, weil der Endpunkt nicht durch einen Umschlag von blau<sup>2)</sup> in farblos, sondern von blau in hellgrün angezeigt wird. Bei zu konzentrierter Lösung ist der Umschlag undeutlich, daher die vorgeschriebene starke Verdünnung.

#### Haltbarkeit der $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

Eine 2 Monate alte Natriumthiosulfatlösung wurde im Juni 1899 mit reinem Jod gestellt und der Titer gefunden zu:

$$1 \text{ ccm} = 0.011672 \text{ g Jod.}$$

Im März 1900, also ca. 8 Monate später, wurde der Titer derselben Thiosulfatlösung gefunden zu: 1 ccm = 0.011672 g J.

Die Lösung hatte sich in 8 Monaten praktisch nicht verändert. Der oft empfohlene Zusatz von Ammonkarbonat, um die Lösung haltbarer zu machen, ist ganz zu verwerfen; sie wird dadurch eher verdorben.

#### Bereitung der $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung.

Es hat keinen Zweck, die Lösung durch Auflösen der theoretisch erforderlichen Menge sublimierten Jods zu bereiten, da sie nicht lange unverändert haltbar ist. Man löst vielmehr 20—25 g reines

<sup>1)</sup> In sehr verdünnter mit Schwefelsäure angesauerter Jodkaliumlösung wird die Chromsäure unvollständig oder gar nicht reduziert.

<sup>2)</sup> Man setzt bei allen diesen Titrationsen gegen Schluß Stärke zu (vgl. S. 497).

Jodkalium in möglichst wenig Wasser im Literkolben, fügt ca. 12·7 g des gewöhnlichen Handelsjods, das man auf einem Uhrglase mittels der Handwage abwägt, dazu und schüttelt so lange um, bis sich alles Jod löst. Dann erst verdünnt man die Lösung mit Wasser bis zur Marke und stellt sie nach einer der folgenden Methoden genau ein.

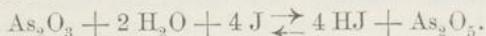
**a) Mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.**

Von der gut durchmischten Jodlösung titriert man 25 ccm mit der  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

25 ccm Jodlösung verbrauchen 25·16 ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Daher ist 1 ccm = 1·0064 ccm einer  $\frac{1}{10}$  n. Lösung.

**b) Mit  $\frac{1}{10}$  n. Arsenigesäurelösung.**

Läßt man auf eine saure Lösung von arseniger Säure Jod einwirken, so wird wohl Jod verbraucht, aber bei verschiedener Verdünnung stets verschiedene Mengen Jod, weil die Reaktion eine umkehrbare ist:



Entfernt man die Jodwasserstoffsäure sofort bei ihrer Bildung, so gelingt es leicht, die Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts in der Kälte quantitativ zu leiten. Dies geschieht, indem man der Lösung einfach ein Alkali hinzufügt, und zwar ein solches, welches selbst kein Jod verbraucht. Alkalihydroxyde kommen selbstverständlich nicht in Betracht, auch normale Alkalikarbonate dürfen, weil sie meßbare Mengen von Jod verbrauchen, nicht verwendet werden. Nur die Bikarbonate der Alkalien sind ohne Wirkung auf Jod, weshalb man Natriumbikarbonat zur Neutralisierung der bei obiger Reaktion sich bildenden Jodwasserstoffsäure benützt.

Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß

$$1 \text{ G.-At. J} = \frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4} = \frac{198}{4} = 49\cdot5 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

entspricht;  $\frac{1}{10}$  G.-At. J entspricht daher 4·95 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 1000 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Lösung.

Man verwendet zur Herstellung der  $\frac{1}{10}$  n. Arsenigesäurelösung das porzellanartige  $\text{As}_2\text{O}_3$  des Handels, welches durch Sublimation aus einem Porzellanschälchen auf ein Uhrglas gereinigt wird. Bei Anwesenheit von Arsentrisulfid (es entsteht zuerst ein gelbes Sublimat) muß das Präparat vor der Sublimation gereinigt werden. Man löst es in heißer Salzsäure (1 : 2), filtriert von ungelöstem Arsentrisulfid ab und bringt das gelöste Arsenitrioxyd durch Abkühlung des

Filtrats zur Abscheidung. Die Kristalle wäscht man, nach Abgießen der Mutterlauge, mehrmals mit Wasser und trocknet im Wasserbade, worauf durch Sublimation ein reines Material erhalten wird. Nach 12stündigem Verweilen im Exsikkator über Chlorkalzium, wägt man genau 4.95 g davon ab und löst in einer Porzellanschale in möglichst wenig starker reiner Natronlauge in der Hitze. In 2—3 Minuten ist alles gelöst. Nun gießt man die Lösung mittels eines Trichters in den Literkolben und spült die Schale sorgfältig aus, fügt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und hierauf reine verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung der Lösung. Dann löst man ca. 20 g Natriumbikarbonat in 500 *ccm* kaltem Wasser, filtriert und fügt diese Lösung hinzu. Sollte die Lösung noch rot erscheinen, so setzt man noch einige Tropfen Schwefelsäure zu und füllt schließlich bis zur Marke auf. Nach gehörigem Durchmischen der Lösung füllt man sie in eine Bürette und titriert eine abgemessene Probe der Jodlösung, wie sub *a* angegeben.

#### Die Stärkelösung.

5 g Stärke verreibt man aufs feinste, rührt mit ganz wenig kaltem Wasser zu einem gleichmäßigen Breie an und gießt diesen langsam zu 1 l, in einer Porzellanschale befindlichen, kochenden Wassers. Das Kochen setzt man noch 1—2 Minuten fort, bis eine fast klare Lösung entsteht. Nun kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser, läßt über Nacht ruhig stehen und filtriert in kleine, ca. 50 *ccm* fassende Arzneiflaschen. Diese stellt man bis zum Halse in ein Wasserbad, erhitzt zwei Stunden lang und verschließt mit weichen Korken, die man zuvor durch die Flamme gezogen hat. Die so sterilisierte Stärke hält sich in verschlossener Flasche, ohne die mindeste Spur von Schimmelbildung zu zeigen, fast unbegrenzt lang. Stärkelösung, welche H. N. Stockes nach obiger Vorschrift in diesem Laboratorium bereitete, war nach 1½ Jahren vollkommen klar und ebenso empfindlich wie frisch bereitete. Nach dem Öffnen der Flasche tritt nach einer Woche Schimmelbildung ein; deshalb füllt man die Lösung in kleine Flaschen, so daß sie verbraucht wird, ehe sie verdirbt.

Weit bequemer ist die Zulkowskysche wasserlösliche Stärke, welche als Brei im Handel vorkommt. Das Reagenz bereitet man durch Lösen einer kleinen Probe des Breies in kaltem Wasser.

#### Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion.

Wie schon Bd. I, 4. Aufl., Seite 258, auseinandergesetzt, erzeugt Jod mit Stärke nur bei Gegenwart von Jodwasserstoff oder löslichen Jodiden eine Blaufärbung, und zwar ist die Entstehung der Blau-

färbung nicht nur von der Anwesenheit des Jodids, sondern in hohem Maße von der Konzentration der Jodidlösung abhängig. Bei der gleichen Menge Jodid und verschiedenen Flüssigkeitsmengen können unter Umständen ganz verschiedene Jodmengen zur Hervorrufung der Blaufärbung erforderlich sein. Es geht daraus hervor, daß man bei der Analyse, so weit als möglich, für dieselbe Konzentration wie bei der Titerstellung sorgen muß. Bei Verwendung von  $\frac{1}{10}$  n. Lösung ist der durch Nichteinhaltung dieser Regel bedingte Fehler meist so klein, daß er vernachlässigt werden kann; bei  $\frac{1}{100}$  n. bedingt er ganz enorme Fehler.

Als Belege hierfür diene das Folgende: Es wurde zu verschiedenen Wassermengen je 1·5 *ccm* Stärkelösung gefügt und  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung bis zur eben sichtbaren Blaufärbung zugesetzt

| <i>ccm</i> Wasser | $\frac{1}{100}$ n. Jodlösung |
|-------------------|------------------------------|
| 50 . . . . .      | 0·15 <i>ccm</i>              |
| 100 . . . . .     | 0·30 <i>ccm</i>              |
| 150 . . . . .     | 0·47 <i>ccm</i>              |
| 200 . . . . .     | 0·64 <i>ccm</i>              |

Derselbe Versuch, mit 3 *ccm* Stärkelösung ausgeführt, gab fast dasselbe Resultat. Als aber der Lösung 1 *g* Jodkalium zugesetzt wurde, gestalteten sich die Resultate wie folgt:

| <i>ccm</i> Wasser                           | $\frac{1}{100}$ Jodlösung |
|---|---------------------------|
| 1. 50 <i>ccm</i> + 1 <i>g</i> KJ . . . . .  | 0·04 <i>ccm</i>           |
| 2. 100 <i>ccm</i> + 1 <i>g</i> KJ . . . . . | 0·04 <i>ccm</i>           |
| 3. 150 <i>ccm</i> + 1 <i>g</i> KJ . . . . . | 0·04 <i>ccm</i>           |
| 4. 200 <i>ccm</i> + 1 <i>g</i> KJ . . . . . | 0·14 <i>ccm</i>           |
| 5. 500 <i>ccm</i> + 1 <i>g</i> KJ . . . . . | 0·32 <i>ccm</i>           |
| 6. 500 <i>ccm</i> + 3 <i>g</i> KJ . . . . . | 0·32 <i>ccm</i>           |
| 7. 620 <i>ccm</i> + 3 <i>g</i> KJ . . . . . | 0·32 <i>ccm</i>           |

Wie ersichtlich, ist die zur Hervorrufung der Blaufärbung erforderliche Jodmenge ohne Zusatz von Jodkalium<sup>1)</sup> direkt proportional der Verdünnung. Enthält die Lösung 1 *g* Jodkalium, so wird, um Blaufärbung hervorzurufen, die gleiche Jodmenge verbraucht, einerlei, ob 50, 100 oder 150 *ccm* vorliegen; von da an wird mehr Jod verbraucht, gleichgültig, ob die Lösung 1 oder mehrere Gramme Jodkalium enthält. Vgl. Versuch 5 und 6.

Um die Wirkung des Jodids noch deutlicher zu zeigen, wurden 50 *ccm* Wasser mit ganz schwachem Jodwasser, also bei völliger Abwesenheit von Jodid, bis zur Blaufärbung titriert und dann der Versuch unter Anwendung von 1 *g* Jodkalium wiederholt. Es waren im ersteren Falle 15 *ccm*, im letzteren nur 1·5 *ccm* Jodwasser zur Erzeugung der Blaufärbung erforderlich.

<sup>1)</sup> Bei der  $\frac{1}{100}$  n. Lösung war nur die zur Herstellung der Lösung nötige Jodkaliummenge vorhanden. (100 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lösung wurden auf 1 *l* verdünnt.)

Bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$  n. Lösungen ohne Zusatz von Jodkalium, waren bis zu 300 *ccm* stets die gleiche Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung ( $0.03 \text{ ccm}^1$ ) zur Hervorrufung einer deutlichen Blaufärbung erforderlich. Bei Anwendung von 600 *ccm* Flüssigkeit waren 0.06 *ccm*, bei 800 *ccm* 0.12 *ccm* und bei 1000 *ccm* 0.15 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung nötig. Auf Zusatz von 1 g Jodkalium trat bei Anwendung von 1000 *ccm* Flüssigkeit, auf Zusatz von 0.06 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung, Blaufärbung ein.

**Aufgaben, die mittels Jodometrie gelöst werden können.**

**1. Bestimmung von freiem Jod.**

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung = 12.697 g J.

Das Jod sei in einer Jodkaliumlösung gelöst.

Man titriert die Lösung entweder mit Natriumthiosulfat oder mit arseniger Säure, genau wie bei der Titerstellung der Jodlösung (Vgl. S. 500).

**2. Bestimmung des Chlorgehaltes eines Chlorwassers.**

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung = 3.545 g Cl.

Man läßt ein bekanntes Volumen des Chlorwassers zu einer Lösung von überschüssigem Jodkalium fließen <sup>2)</sup> und titriert das durch das Chlor freigesetzte Jod, wie oben angegeben.



**3. Bestimmung des Bromgehaltes eines Bromwassers.**

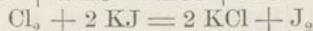
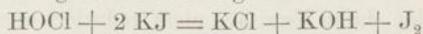
1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung = 7.996 g Br.

Man verfährt genau so wie sub 2.



**4. Bestimmung von freier unterchloriger Säure neben Chlor nach Lunge.**

Die Bestimmung beruht auf folgenden Reaktionen:



1 G.-Mol. unterchlorige Säure setzt 1 G.-Mol. Jod in Freiheit, erzeugt aber daneben 1 G.-Mol. KOH, während 1 G.-Mol.

<sup>1)</sup> 0.03 *ccm* = 1 Tropfen.

<sup>2)</sup> Dabei hält man die Spitze der Pipette dicht oberhalb der Oberfläche der Jodkaliumlösung, die sich in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel befindet, verschließt hierauf die Flasche, schüttelt kräftig durch und titriert erst dann das ausgeschiedene Jod.

Chlor die gleiche Menge Jod in Freiheit setzt, unter Erzeugung von neutralem Kaliumchlorid; die Lösung reagiert nach der Titration des Jods mit Natriumthiosulfat neutral. Das von der unterchlorigen Säure erzeugte Kaliumhydroxyd dient als Maß für diese Säure.

**Ausführung:** Man versetzt eine Jodkaliumlösung mit einer gemessenen Probe  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure, läßt zu dieser Lösung eine abgemessene Probe des Gemisches von Chlor und unterchloriger Säure fließen und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Thiosulfatlösung. Die nun farblos gewordene Lösung versetzt man mit Methylorange und titriert den Überschuß der zugesetzten Säure mit  $\frac{1}{10}$  n. NaOH zurück. Das von der unterchlorigen Säure erzeugte KOH erfordert halb so viel  $\frac{1}{10}$  n. Lauge zur Neutralisation, als  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zur Reduktion des durch die unterchlorige Säure freigesetzten Jods.

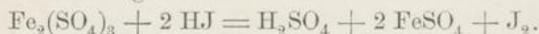
**Beispiel:** Angewandt  $V$  *ccm* Chlor + unterchlorige Säure. Vorgelegte  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure =  $t$  *ccm*. Zur Bestimmung des Gesamtjods seien  $T$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfat und zur Zurücktitrierung des Säureüberschusses  $t_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge verbraucht worden. Die zur Neutralisation des von der unterchlorigen Säure erzeugten Kaliumhydroxyds =  $t - t_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure =  $2(t - t_1)$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung.

Daher ist  $(t - t_1) \cdot 0.005246^1$  = Gramm HOCl in  $V$  *ccm* Lösung und  $T \cdot 2(t - t_1) \cdot 0.003545$  = Gramm Cl in  $V$  *ccm* Lösung.

### 5. Bestimmung von Jod in löslichen<sup>2)</sup> Jodiden.

#### a) Durch Zersetzen mit Ferrisalzen.

Versetzt man ein lösliches Jodid mit einem Überschuße an Eisenammoniumalaun und säuert mit Schwefelsäure an, so wird das Ferrisalz unter Abscheidung von Jod zu Ferrosalz reduziert:



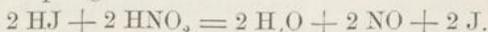
Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so geht das Jod mit den Wasserdämpfen fort und kann in Jodkalium aufgefangen und titriert werden. Diese Methode eignet sich zur Trennung des Jods von Brom, da Bromide durch Ferrisalz nicht reduziert werden. Das Brom befindet sich in dem Destillationsrückstand und wird am besten auf gravimetrischem Wege bestimmt.

<sup>1)</sup> HOCl = 52.458; 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lösung = 0.0052458 g HOCl.

<sup>2)</sup> Unlösliche Jodide lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen. Will man das Jod in diesem Falle auf volumetrischem Wege ermitteln, so müssen vorerst die schweren Metalle entfernt werden, was nach der Methode von Mensel (Zeitschr. f. anal. Ch. 12. S. 137) geschehen kann. Die volumetrische Methode bietet jedoch gegenüber der gravimetrischen keine Vorteile.

b) Durch Zersetzen mit salpetriger Säure nach Fresenius.

Diese elegante Methode, welche sich besonders dazu eignet, kleine Mengen von Jod neben Brom und Chlor in Mineralwässern zu bestimmen, beruht auf der leichten Oxydierbarkeit des Jodwasserstoffes durch salpetrige Säure:



Chlor- und Bromwasserstoffsäure werden durch die salpetrige Säure nicht angegriffen.

Ausführung: In den kleinen Apparat (Fig. 83) bringt man die neutrale oder schwach alkalische jodidhaltige Lösung, säuert mittels verdünnter Schwefelsäure ganz schwach an und gießt etwas frisch destillierten farblosen Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform) hinzu, so daß dieser nicht ganz bis zum Ablaßhahn reicht. Hierauf setzt man 2 oder höchstens 3 Tropfen Nitrose<sup>1)</sup> hinzu, verschließt, schüttelt kräftig durch und läßt den Schwefelkohlenstoff sich absetzen. Die an der Wandung hängengebliebenen Schwefelkohlenstofftropfen bringt man durch geschicktes Drehen und Neigen des Apparats zum Abfließen. An der Oberfläche der wässerigen Lösung bleiben einige wenige Schwefelkohlenstofftröpfchen haften, die ebenfalls noch gewonnen werden müssen. Man stellt unter den Hahn einen Trichter, der ein mit Wasser benetztes Filter trägt, entfernt den Stöpsel vom Zylinder und läßt die wässerige Lösung abfließen, wodurch die Schwefelkohlenstofftropfen auf dem Filter zurückbleiben. Der im Zersetzungsapparat verbleibende Schwefelkohlenstoff wird durch dreimaliges Aufgießen und Schütteln mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Wasser läßt man jedesmal durch das zuerst benützte Filter fließen. Hierauf stellt man den Trichter auf den Zersetzungsapparat, durchsticht das Filter mit einem zugespitzten Glasstabe, spült mit ca. 5 *ccm* Wasser die noch am Filter anhängenden Schwefelkohlenstofftropfen in den Apparat zu der Hauptmenge der Schwefelkohlenstoffjodlösung, fügt 1—2 Tropfen Natriumbikarbonatlösung hinzu und läßt unter kräftigem Schütteln, tropfenweise titriertes Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung des rot-violett gefärbten Schwefelkohlenstoffes zufließen.

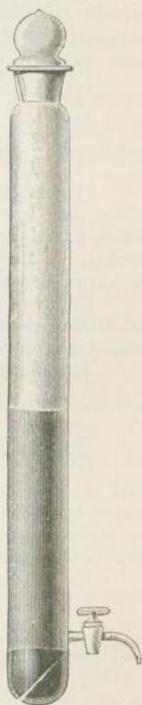


Fig. 83.

Den Titer der Natriumthiosulfatlösung stellt man nicht wie gewöhnlich mittels sublimierten Jods etc., sondern mit einer Jod-

<sup>1)</sup> Vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 276.

kaliumlösung von bekanntem Gehalt, ganz in der oben geschilderten Weise.

Bemerkung: Die Methode dient zur Bestimmung von geringen Mengen Jod, neben relativ viel Chlor und Brom, wie es in Mineralwässern vorkommt. Man trachtet darnach, ebensoviel Jodkalium zur Titerstellung zu verwenden, wie in der unbekanntem Lösung vorhanden ist, und erreicht dies leicht durch Vergleichung der Färbung der Schwefelkohlenstoffjodlösung. Das zur Titerstellung zu verwendende Jodkalium muß rein sein, was durch eine gravimetrische Jodbestimmung des bei 170–180° getrockneten Präparats festgestellt wird.

Der Grund, weshalb der Titer der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in der oben geschilderten Weise gestellt werden muß, ist folgender:

Durch Ausschütteln der wässerigen Jodlösung mit Schwefelkohlenstoff geht nach dem Teilungsgesetze <sup>1)</sup> nicht alles Jod, wohl

<sup>1)</sup> Schüttelt man die Lösung eines Stoffes mit einem zweiten Lösungsmittel, das sich mit dem ersten nicht mischt, so verteilt sich die ursprüngliche Substanz in die beiden Lösungsmittel, und zwar steht die Konzentration (Gehalt pro 1 *ccm*) der beiden Lösungen, in bezug auf den gelösten Stoff, stets in einem konstanten Verhältnis.

Befinden sich  $x$  *g* Jod in  $V$  *ccm* Wasser gelöst, so bleiben, beim Ausschütteln dieser Lösung mit  $V_1$  *ccm* Schwefelkohlenstoff,  $x_1$  *g* Jod in der wässerigen Lösung zurück und  $x - x_1$  gehen in den Schwefelkohlenstoff über.

Die Menge  $x_1$  ergibt sich aus der Gleichung:

$$1. \frac{x_1}{V} = \frac{x - x_1}{V_1} \cdot k; \text{ woraus } x_1 = x \frac{k \cdot V}{V_1 + V k}$$

$\frac{x_1}{V}$  und  $\frac{x - x_1}{V_1}$  sind die nach der Teilung herrschenden Konzentrationen und  $k$  ist der Teilungskoeffizient. Schüttelt man die zurückgebliebene wässerige Lösung mit  $V_1$  *ccm* frischem Schwefelkohlenstoff von neuem aus, so bleiben  $x_2$  *g* Jod in der wässerigen Lösung zurück, während  $x_1 - x_2$  in den Schwefelkohlenstoff übergehen.

Es ist daher die zurückgebliebene Jodmenge:

$$2. x_2 = x \left( \frac{k V}{V_1 + V k} \right)^2$$

und nach  $n$ -maligem Ausschütteln würden in der wässerigen Jodlösung

$$3. x_n = x \left( \frac{k V}{V_1 + V k} \right)^n \text{ g Jod zurückbleiben.}$$

Der Teilungskoeffizient  $k$  ist nach Berthelot und Jungfleisch <sup>2)</sup>  $\frac{1}{400}$ .

Angenommen nun, wir hätten in 10 *ccm* Wasser 0.005 *g* Jod gelöst und würden diese Lösung mit 1 *ccm* Schwefelkohlenstoff einmal ausschütteln, so blieben in der wässerigen Lösung nach Gleichung 1:

$$x_1 = 0.005 \frac{\frac{1}{400} \cdot 10}{1 + \frac{1}{400}} = 0.005 \cdot \frac{1}{41} = 0.0001 \text{ g, und nach dem zweiten Aus}$$

schütteln (Gleichung 2) nur noch 0.003 *mg* Jod übrig, also eine zu vernachlässigende Menge.

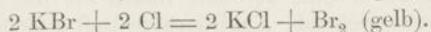
<sup>2)</sup> C. r 69, S. 338.

aber der größte Teil des Jods in den Schwefelkohlenstoff über. Indem wir aber die Analyse und die Titerstellung in gleicher Weise ausführen, wird der hiedurch entstandene Fehler kompensiert.

Sollte nach einmaligem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff die überstehende Lösung gelblich gefärbt erscheinen, so muß sie ein zweites, eventuell ein drittes Mal mit einer neuen Menge Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden.

#### 6. Bestimmung des Broms in löslichen Bromiden nach Bunsen.

Versetzt man eine farblose Bromidlösung in einer Porzellanschale mit titriertem Chlorwasser, so findet Gelbfärbung der Lösung statt:



Erhitzt man nun die Lösung zum Sieden, so entweicht das freigesetzte Brom und die Lösung wird wieder farblos. Man fährt so lange mit dem Zusatze des Chlorwassers fort, bis keine Gelbfärbung mehr eintritt.

Bereitung und Titerstellung des Chlorwassers. Man verdünnt 100 *ccm* gesättigten Chlorwassers auf 500 *ccm* und stellt den Titer mit bei 170° getrocknetem, reinem Bromkalium, wie oben angegeben. Für die Titerstellung des Chlorwassers verwendet man dieselbe Menge Brom wie zur Analyse. Bei der Titrierung schützt man das Chlorwasser durch Umhüllen der Bürette mit schwarzem Papier, vor dem Lichte. Außerdem hält man beim Einfließenlassen des Chlorwassers in die heiße Bromidlösung die Ausflußspitze dicht oberhalb der Flüssigkeit, damit möglichst wenig Chlor durch Verdunstung verloren geht.

#### Bestimmung des Jods und Broms in Mineralwässern.

Je nach dem Gehalt des Wassers an Halogenen, verwendet man 5—60 Liter Wasser zur Bestimmung.

Die Menge des Jods und Broms ist gegenüber der des Chlors stets sehr klein, so daß man den Eindampfdruckstand einer größeren Wassermenge nicht direkt zur Bestimmung von Jod und Brom verwenden kann, sondern durch ein Konzentrationsverfahren eine jod- und bromreiche Mutterlauge herstellen muß.

Ausführung: Man bringt das Wasser literweise in eine große berliner Porzellanschale, versetzt es, falls es nicht alkalisch<sup>1)</sup> ist, mit reiner Natriumkarbonatlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion und verdampft auf ca.  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens. Dabei scheiden sich Kalzium- und Magnesiumkarbonat, nebst Eisen-

<sup>1)</sup> Alkalisch ist das Wasser, wenn es auf Zusatz von Phenolphthalein, nach dem Kochen, rot gefärbt wird.

hydroxyd, Manganoxyd etc. aus, während alle Halogensalze in Lösung bleiben. Man filtriert und wäscht den Rückstand gründlich mit Wasser aus. Die so erhaltene Lösung konzentriert man weiter bis zur beginnenden Salzausscheidung und gießt die heiße Lösung in das dreifache Volumen absoluten Alkohols, wodurch der größte Teil des Chlornatriums und andere Salze gefällt werden. Nach 12-stündigem Stehen filtriert man die alkoholische Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand 5—6 mal mit 95%igem Alkohol.

Die alkoholische Lösung, welche alles Jod und Brom und sehr viel Chlor, in Form von Halogensalzen, enthält, versetzt man mit 5 Tropfen konzentrierter Kalilauge und destilliert den Alkohol, indem man gleichzeitig durch eine auf den Boden des die Flüssigkeit enthaltenden Kolbens reichende Kapillarröhre Luft einleitet und dadurch ein Stoßen der Flüssigkeit vermeidet, fast vollständig ab.

Den Destillationsrückstand konzentriert man weiter bis zur beginnenden Salzausscheidung und wiederholt die Fällung mit absolutem Alkohol und das Abdestillieren des letzteren nach Zusatz von 1—2 Tropfen Kalilauge. Diese Operation ist je nach dem Salzgehalte des Wassers 3—6mal zu wiederholen. Der schließlich erhaltene Rückstand wird in einer Platinschale zur Trockene verdampft und behufs Zerstörung der organischen Substanzen mit aufgelegtem Uhrglase schwach geglüht. Den Glührückstand löst man in wenig Wasser auf, filtriert von der Kohle ab,<sup>1)</sup> säuert ganz schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, setzt das Jod durch Zusatz von 1—2 Tropfen Nitrose in Freiheit, schüttelt zweimal mit Chloroform aus und titriert mit Natriumthiosulfat nach Fresenius<sup>2)</sup> (vgl. S. 505). In der von der Jodchloroformlösung abgessenen wässrigen Lösung bestimmt man das Brom. Die saure Flüssigkeit wird nach Zusatz von Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht, 2 Tropfen gesättigter Zuckerlösung hinzugefügt, zur Trockene verdampft und mit aufgesetztem Uhrglase schwach geglüht, um den Zucker und die vorhandenen Nitrite<sup>3)</sup> zu zerstören. Man löst den Glührückstand in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat ganz schwach mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert das Brom mit Chlorwasser nach Bunsen (vgl. S. 507).

Bemerkung: Hat man genügend Mineralwasser zur Verfügung, so ist es besser, die schließlich erhaltene chlor- und jodhaltige Mutterlauge in zwei Portionen zu teilen; in der einen be-

<sup>1)</sup> Sollte das Filtrat nicht völlig farblos sein, so verdampft und glüht man wieder etc., bis dies erreicht ist.

<sup>2)</sup> Anstatt das Jod in der Chloroformlösung zu titrieren, bestimmt es Lecco auf kolorimetrischem Wege (Zeitschr. f. anal. Ch. XXXV, S. 318.)

<sup>3)</sup> Die Nitrite durch bloßes Glühen zu zersetzen, geht nicht an, weil stets Bromverlust entsteht. Durch den Zuckerzusatz werden die Nitrite bei viel niedrigerer Temperatur, ohne Verlust an Brom, zerstört.

stimmt man das Jod, wie oben angegeben, in der anderen das Brom und Jod zusammen mittels Chlorwasser und bringt von dem erhaltenen Resultat das Jod<sup>1)</sup> in Abzug.

### 7. Bestimmung von Peroxyden nach Bunsen.

Alle Peroxyde der schweren Metalle, welche durch Salzsäure Chlor entwickeln, können mit großer Genauigkeit bestimmt werden, indem man das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung leitet und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat- oder Arsenlösung titriert.

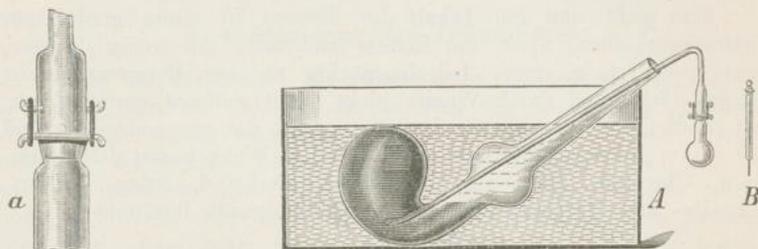


Fig. 84.

Man hat nur Sorge zu tragen, daß das entwickelte Chlor ohne Verlust auf das Jodkalium einwirkt. Bunsen wandte zu allen diesen Bestimmungen den in Figur 84 abgebildeten Apparat an. Das kleine, ca. 40 *ccm* fassende Zersetzungskölbchen trägt eine eingeschlifene Gasentbindungsröhre,<sup>2)</sup> welche wie in Fig. 84 *a* ersichtlich, mittels Gummiringen festgehalten wird. Das äußere Ende dieser Röhre verläuft in einer nicht zu engen Kapillare.

#### Ausführung des Versuches:

Die feinpulverisierte Substanz bringt man in das kleine Wägeschälchen (Fig. 84 *B*) mit angeschmolzenem Glassäbchen und eingeschlifnem Stöpsel und wägt. Dann faßt man das Röhrchen an dem angeschmolzenen, dünnen Glasstäbchen,<sup>3)</sup> schiebt es offen durch den Hals des völlig trockenen Zersetzungskolbens und läßt die erforderliche Menge (vgl. Braunsteinanalyse, siehe weiter unten) der Substanz durch geschicktes Drehen des Wägeschälchens herausfallen. Durch Zurüctwägen des letzteren erfährt man die Menge der abge-

<sup>1)</sup> Da der Titer des Chlorwassers auf Brom gestellt ist, so zieht man die der gefundenen Jodmenge äquivalente Brommenge, von der durch Titration mit Chlorwasser gefundenen Summe des Jods + Broms, in Brom ausgedrückt, ab.

<sup>2)</sup> Bunsen benützte statt der eingeschlifenen Gasentbindungsröhre eine Röhre von derselben Weite wie der Kolbenhals, die er mit diesem durch Überschieben eines Kautschukschlanches verband.

<sup>3)</sup> Durch Anfassan des Röhrchens an dem Glasstäbchen werden Gewichtsschwankungen durch ungleichmäßige Erwärmung vermieden.

wogenen Substanz. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, welche je nach der Substanz von verschiedener Konzentration sein muß, setzt die Gasentbindungsröhre auf<sup>1)</sup> und schiebt diese sofort in die mit der Jodkaliumlösung beschickte Retorte, wie in der Figur ersichtlich. Nun erhitzt man über kleinem Flämmchen zum Sieden und setzt das Erhitzen fort, bis ca.  $\frac{4}{5}$  des Kolbeninhalts in die Retorte überdestilliert ist, entfernt dann das Kölbchen,<sup>2)</sup> indem man, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu vermeiden, so lange erhitzt, bis die Röhre aus der Flüssigkeit entfernt ist, und spült die Röhre in die Retorte ab.

Man gießt nun den Inhalt der Retorte in einen geräumigen Erlenmeyerkolben, spült die Retorte mehrmals mit wenig Wasser, dann, weil häufig etwas Jod hartnäckig an der Retortenwandung hängen bleibt und durch Wasser nicht leicht entfernt werden kann, mit Jodkaliumlösung aus und titriert sofort das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung. Auf diese Weise lassen sich Braunstein, Chromate, Bleiperoxyd, Mennige, Cerioxyd, Selen-, Tellur-, Vanadin- und Molybdänsäure etc. rasch und genau bestimmen.

**a) Bestimmung des Mangandioxydgeltes eines Braunsteins.**

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{MnO}_2}{20} = \frac{87}{20} = 4.35 \text{ g MnO}_2.$$

Wieviel Braunstein soll man zur Analyse verwenden?

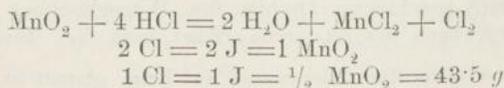
Womöglich so viel, daß nicht mehr als eine Bürette voll der  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verbraucht wird. Wir nehmen an, die Substanz sei 100%ig und berechnen, wieviel nötig wäre, um 50 ccm der  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu verbrauchen:

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lös.} : 0.00435 \text{ g MnO}_2 = 50 : x$$

$$x = 50 \cdot 0.00435 = 0.2175 \text{ g MnO}_2$$

Wir wägen ca. 0.2 g Substanz des fein gepulverten, bei 100° getrockneten Braunsteins ab, fügen 25 ccm Salzsäure (1 : 2) hinzu, und verfahren wie oben angegeben.

Gestützt auf folgende Gleichung:



<sup>1)</sup> Fig. 84 a zeigt, in größerem Maßstabe, wie der Verschluß der Gasentbindungsröhre mit dem Kolben durch Gummiringe gesichert ist.

<sup>2)</sup> Um sich davon zu überzeugen ob alles Chlor aus dem Destillierkölbchen vertrieben ist, gibt man etwas Wasser hinzu und ein Kristallehen Jodkalium. Ist Chlor vorhanden, so wird Jod ausgeschieden, das mit Natriumthiosulfat titriert wird.

geschieht die Berechnung. Die angewandte Substanz sei =  $a$  g und die verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung =  $t$  ccm, dann ist:

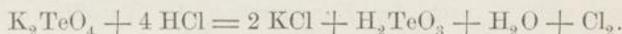
$$a : t \cdot 0.00435 = 100 : x$$

$$x = \frac{0.435 \cdot t}{a} = \% \text{ MnO}_2$$

Die Bestimmung von Chromaten, Bleiperoxyd und Selen-säure wird in ganz derselben Weise ausgeführt, nur wendet man zur Zersetzung konzentrierte Salzsäure an.

#### b) Bestimmung der Tellursäure.

Liegt die Tellursäure als wasserhaltige Tellursäure ( $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) oder als Tellurat vor, so wird die Bestimmung genau so wie bei Selen- und Chromsäure ausgeführt. Liegt aber die Tellursäure als wasserfreie Tellursäure oder Tellursäureanhydrid vor, so kann die Analyse nicht ohne weiteres nach obiger Methode vorgenommen werden, weil diese beiden Körper durch kochende konzentrierte Salzsäure kaum angegriffen werden. Löst man sie jedoch zuvor in wenig konzentrierter Kalilauge<sup>1)</sup> im Zersetzungskolben auf, fügt konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert, so geht die Reduktion glatt von statten.

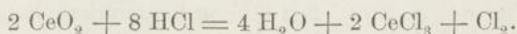


Nach dieser Gleichung entsprechen 1 Cl = 1 J =  $\frac{\text{Te}}{2} = \frac{127.6}{2} = 63.8$  g Te.

#### c) Bestimmung des Cerioxyds.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{CeO}_2}{10} = \frac{172.25}{10} = 17.225 \text{ g CeO}_2.$$

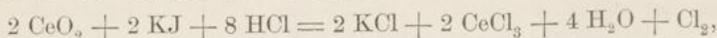
Liegt das Cerioxyd gemischt mit viel Lanthan und Didymoxyd vor, so findet durch Destillation mit starker Salzsäure im Bunsenschen Apparat glatte Reduktion zu Cerosalz statt.



Enthält aber das Gemisch nur wenig Lanthan und Didym oder liegt reines Cerioxyd vor, so ist das Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure ohne Wirkung; das Cerioxyd löst sich nicht. Durch Jodwasserstoffsäure aber geht die Reduktion leicht von statten. Zur Ausführung des Versuches bringt man die abgewogene Substanz

<sup>1)</sup> In Natronlauge löst sich die wasserfreie Tellursäure ebensowenig wie das Anhydrid, leicht dagegen in Kalilauge.

(ca. 0·67—0·68 g) in den Zersetzungskolben, Fig. 84, fügt 2 g Jodkalium und konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert,

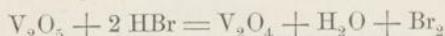


wobei das ausgeschiedene Jod als violetter Dampf mit den Wasserdämpfen in die Retorte übergeht. Bei größeren Jodmengen verstopft sich die Gasentwicklungsröhre leicht, indem sich der Joddampf in der Röhre zu festem Jod kondensiert, wodurch der Kolben oft zertrümmert wird. Man wendet daher nicht eine kapillar ausgezogene Gasentbindungsröhre, sondern eine solche mit ca. 4 mm weiter Öffnung an, muß aber jeden Luftzug bei der Destillation vermeiden, um ein Zurücksteigen der Lösung in den Zersetzungskolben zu verhüten; bei einiger Sorgfalt gelingt die Operation ganz leicht.

#### d) Bestimmung der Vanadinsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{V}_2\text{O}_5}{20} = \frac{182\cdot4}{20} = 9\cdot12 \text{ g V}_2\text{O}_5.$$

Durch Kochen von Vanadinsäure oder deren Salzen mit konzentrierter Salzsäure findet, unter Chlorentwicklung, Reduktion der Vanadinsäure zu niedrigeren Oxydationsstufen statt. Leider kann man dieses Verhalten der Vanadinsäure nicht zu ihrer Bestimmung verwerten, weil, je nach der Konzentration der Vanadinsäurelösung und der Salzsäure, verschiedene Mengen Chlor entwickelt werden. Die Vanadinsäure wird nicht zu einem bestimmten Oxyde reduziert, dagegen wird nach Holverscheidt<sup>1)</sup> die Vanadinsäure durch Bromwasserstoffsäure glatt nach der Gleichung:



zu blauem Vanadylsalz reduziert. Fängt man das freigewordene Brom in Jodkalium auf und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung, wovon 1 ccm = 0·00912 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspricht, so läßt sich das Vanadin mit großer Schärfe bestimmen. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 0·3—0·5 g des Vanadats mit 1·5—2 g Bromkalium in den Zersetzungskolben des Bunsenschen Apparats (Fig. 84, S. 509), fügt 30 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und verfährt wie bei der vorigen Methode. Die Zersetzung ist stets beendet, wenn die Lösung rein blau geworden ist.

Wendet man statt Bromwasserstoff, Jodwasserstoff zur Zersetzung der Vanadinsäure an, so wird letztere noch weiter reduziert, fast bis zu  $\text{V}_2\text{O}_3$ .<sup>2)</sup> Vollständig zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  wird die Vanadinsäure reduziert, wenn man sie mit Jodkalium, konzentrierter Salzsäure und 1—2 ccm

<sup>1)</sup> Dissertation, Berlin 1890.

<sup>2)</sup> Friedheim und Euler, B. B. 28, 2067 (1895).

syropöser Phosphorsäure in dem Bunsenschen Apparat so lange der Destillation unterwirft, bis keine Joddämpfe mehr entweichen, was nach Al. Steffan stets der Fall ist, sobald die Flüssigkeit bis auf  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens verdampft ist.

e) Bestimmung der Molybdänsäure.<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{MoO}_3}{10} = \frac{144}{10} = 14.4 \text{ g MoO}_3.$$

Die Bestimmung beruht darauf, daß Molybdänsäure durch Jodwasserstoff, unter Abscheidung von Jod, zu Molybdänpentoxyd reduziert wird:



Bemerkung: Diese Methode hat keine praktische Bedeutung, weil es sehr schwer ist, die Reduktion nach der obigen Gleichung quantitativ zu leiten. Destilliert man eine Lösung von Molybdänsäure mit Jodkalium und konzentrierter Salzsäure in dem Bunsenschen Apparat bis zum Verschwinden der Joddämpfe und zum Hellgrünwerden der Lösung, so erhält man nach Gooch und Fairbanks<sup>2)</sup> zu wenig Jod. Treibt man aber die Destillation noch weiter, so geht die Reduktion weiter, als obiger Gleichung entspricht und man erhält zu viel Jod. Al. Steffan,<sup>3)</sup> welcher die Methode in diesem Laboratorium einer genauen Prüfung unterzog, konnte die Angaben von Gooch und Fairbanks vollauf bestätigen. Durch Bromwasserstoffsäure wird die Molybdänsäure nicht reduziert.

f) Bestimmung der Vanadinsäure neben Molybdänsäure.

Nach Al. Steffan lassen sich Vanadinsäure und Molybdänsäure nebeneinander sehr genau wie folgt bestimmen. Man bestimmt die Vanadinsäure nach Holverscheidt durch Destillation mit Bromkalium und konzentrierter Salzsäure, Auffangen des Broms in Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods (vgl. S. 512). Den Inhalt des Destillierkolbens, welcher das Vanadin als Vanadylsalz und das Molybdän als Molybdänsäure enthält, behandelt man mit Schwefelwasserstoff in einer Druckflasche, filtriert das Molybdänsulfid durch einen Goochtiiegel, verwandelt, wie auf Seite 212 a angegeben, in  $\text{MoO}_3$  und wägt.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.

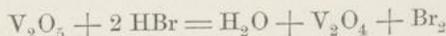
<sup>1)</sup> Friedheim und Euler, B. B. 28 2067 (1895) u. B. B. 29, 2981 (1896).

<sup>2)</sup> Gooch und Fairbanks, Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII, 101 (1897) und XIV, 317.

<sup>3)</sup> Al. Steffan, Inaug. Dissertation, Zürich 1902.

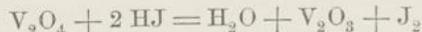
Da Molybdänsäure durch Bromwasserstoff nicht angegriffen, durch Jodwasserstoff dagegen unter Abscheidung von Jod zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  reduziert wird, so gaben Friedheim und Euler folgende Methode zur Bestimmung der Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander an.

Zuerst destilliert man das Gemisch beider Säuren nach Holver scheidt mit Bromkalium und Salzsäure, wobei das Vanadinpentoxyd zu Tetroxyd reduziert wird:

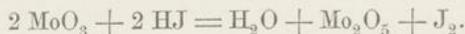


unter Abscheidung von 2 Br, welche jodometrisch bestimmt werden. Hierauf fügt man zu dem erkalteten Destillationsrückstand Jodkalium, Salzsäure und syrupöse Phosphorsäure und destilliert weiter, bis keine Joddämpfe mehr in dem Destillierkolben sichtbar sind und die Lösung hellgrün wird.

Durch diese zweite Destillation soll das Vanadintetroxyd weiter zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  reduziert werden:



und dabei eine ebenso große Jodmenge frei werden, als bei der Reduktion des  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\text{V}_2\text{O}_4$ . Außerdem soll das Molybdän zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  reduziert werden:



Zieht man also, von dem nach Zusatz des Jodkaliums erhaltenen Jod das bei der Destillation mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Jod ab, so müßte die Differenz der Molybdänsäure entsprechen. Allein dies ist, wie schon Gooch und Fairbanks<sup>1)</sup> gezeigt haben, nicht der Fall.

Der Fehler der Methode liegt darin, daß die Vanadinsäure nur dann vollständig zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  reduziert wird, wenn die Lösung bis auf  $\frac{1}{3}$  abdestilliert wird. Hierbei wird aber die Molybdänsäure weiter als bis zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  reduziert; es wird zu viel Jod ausgeschieden und man erhält zu hohe Werte für die Molybdänsäure. Treibt man jedoch die Destillation, nach Zusatz des Jodkaliums, nur bis zum Verschwinden der Joddämpfe und bis zur hellgrünen Lösung, so wird das Vanadin nicht zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  reduziert und man erhält zu niedrige Werte für Molybdänsäure.

#### g) Die Bestimmung von Chloraten.

läßt sich in ähnlicher Weise wie die des Braunsteins (vgl. S. 510) ausführen:



<sup>1)</sup> Die Angaben von Gooch und Fairbanks sind von Al. Steffan in diesem Laboratorium in jeder Beziehung bestätigt worden.

$$\begin{aligned} \frac{1}{10} \text{ G.-At. Jod} &= 1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{KClO}_3}{60} = \\ &= \frac{122.6}{60} = 2.0433 \text{ g KClO}_3. \end{aligned}$$

Viele oxydierende Substanzen lassen sich ohne vorhergehende Destillation mit Salzsäure auf jodometrischem Wege bestimmen.

### 8. Bestimmung von löslichen Chromaten.

Man versetzt eine saure konzentrierte Jodkaliumlösung mit der Lösung des abgewogenen Chromats, verdünnt mit Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod. Vgl. Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung mit Kaliumdichromat (S. 499).

### 9. Bestimmung von unterchloriger Säure.

Diese Bestimmung findet bei der Analyse von Chlorkalk Anwendung.

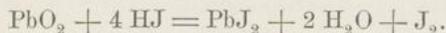
Ausführung: Man tariert ein Wägegläschen, bringt ca. 5 g Chlorkalk hinein, verschließt und wägt. Dann wird der Inhalt des Gläschens mit Wasser in eine Porzellanschale gespült, mittels eines Pistills zu einem gleichmäßigen Brei verrieben und durch einen Trichter ohne Verlust in einen 500 ccm Kolben gebracht, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Von der trüben Lösung läßt man 20 ccm zu 10 ccm zehnpromzentiger Jodkaliumlösung fließen, säuert mit Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Man drückt das Resultat in Prozenten Chlor aus.

Bemerkung: Enthält der Chlorkalk Kalziumchlorat, so wird letzteres bei der Behandlung mit KJ und Salzsäure zum Teil unter Freisetzung von Jod reduziert, das natürlich mit titriert und als Hypochloritchlor (bleichendes Chlor) in Rechnung gebracht wird. Die Bestimmung des Hypochloritchlors neben Chloratchlor geschieht am besten auf chlorimetrischem Wege mit arseniger Säure. Vgl. S. 531.

### 10. Bestimmung des Bleiperoxyds.

Nach der von Topf modifizierten Diehlschen Methode.<sup>1)</sup>

Die Methode beruht darauf, daß Bleiperoxyd mit Kaliumjodid in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von viel Alkaliazetat unter Abscheidung von Jod zu Bleijodid reduziert wird.



<sup>1)</sup> Diehl, Dingl. polyt. Journ. 242, S. 196 und Topf, Zeitsch. f. analyt. Ch. XXVI (1887), S. 296.

Das ausgeschiedene Jod wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, mittels  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

**Ausführung:** Ca. 0.5 g Substanz werden mit 1.2 g Jodkalium, 10 g kristallisiertem Natriumazetat und 5 ccm 5%iger Essigsäure in einen Erlenmeyerkolben gebracht und so lange geschüttelt, bis keine dunklen Partikelchen von unzersetztem Bleiperoxyd mehr vorhanden sind. Dann verdünnt man mit Wasser auf 25 ccm und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

**Bemerkung:** Feuchtes Bleiperoxyd wird bei der obigen Behandlung fast momentan zersetzt, scharf getrocknetes Material dagegen erfordert mehrere Minuten, bis zur Lösung, sofern es äußerst fein pulverisiert und gebeutelt ist. Ist es aber grob pulverisiert, so kann es unter Umständen mehrere Stunden dauern, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, oder das Bleiperoxyd wird überhaupt nicht vollständig zersetzt.

Ferner darf man nicht zu viel Jodkalium anwenden, weil sich sonst Bleijodid ausscheidet. Geschieht dies, so fehlt es an Natriumazetat. Man fügt in diesem Falle noch 3—5 g, eventuell noch mehr Natriumazetat, sowie einige Kubikzentimeter Wasser hinzu, schüttelt, bis sich das Bleijodid vollständig gelöst hat und verdünnt erst dann mit Wasser auf 25 ccm. Dabei muß eine vollständig klare Lösung resultieren; es darf keine Spur von Bleijodid ungelöst bleiben.

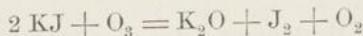
Nach dieser Methode läßt sich auch Mennige analysieren.

#### 11. Bestimmung des Ozongehaltes von ozonisiertem Sauerstoff.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{O}_3}{20} = \frac{48}{20} = 2.4 \text{ g O}_3.$$

a) Nach Schönbein.

Die genaueste Methode zur Bestimmung des Ozons besteht darin, daß man den ozonisierten Sauerstoff auf Jodkaliumlösung einwirken läßt, wobei sich Jod ausscheidet.



das nach dem Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfat titriert wird.

Hiebei ist es nicht einerlei, ob man das Ozon auf neutrale oder saure Kaliumjodidlösung einwirken läßt. In letzterem Falle wird viel zu viel Jod ausgeschieden, im ersteren dagegen genau die richtige Jodmenge gefunden, worauf schon 1872 Sir B. C. Brodie in einer geradezu klassischen Arbeit<sup>1)</sup> aufmerksam machte. Brodie

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 162 (1872), S. 435—484.

kontrollierte seine volumetrischen Bestimmungen durch Wägung des verwendeten Ozons. Diese Arbeit Brodies scheint übersehen worden zu sein,<sup>1)</sup> denn viele Chemiker beschäftigen sich seither mit der Bestimmung des Ozons auf jodometrischem Wege, wobei die einen das Gas auf saure, die anderen auf neutrale Kaliumjodidlösung einwirken lassen, keiner aber dachte daran die erhaltenen Resultate durch Wägung des Verwendeten Ozons zu kontrollieren. Erst 1901

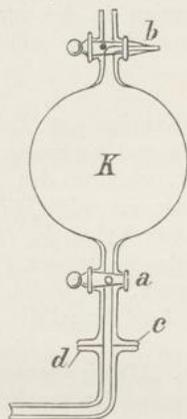


Fig. 85.

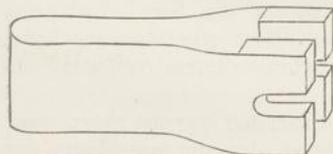


Fig. 86.

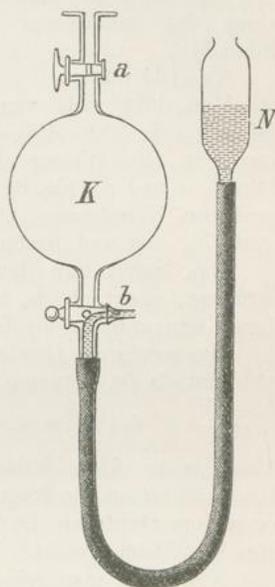


Fig. 87.

ist dies von R. Ladenburg und R. Quasig<sup>2)</sup> ohne Kenntniß der Brodischen Arbeit in einfachster Weise geschehen. Ihre Methode besteht darin, daß man kleine ca. 300—400 *ccm* fassende Kugeln, die mit Glashähnen abgeschlossen werden können, zuerst mit trockenem Sauerstoffe füllt und wägt, dann bei derselben Temperatur und demselben Druck den Sauerstoff durch ozonisierten Sauerstoff verdrängt und wieder wägt. Die Gewichtszunahme mit 3 multipliziert gibt die Menge Ozon an.

Um nun das Ozon zu titrieren, verdrängen Ladenburg und Quasig das Gas aus der Kugel durch destilliertes Wasser und leiten

<sup>1)</sup> R. Luther und J. K. H. Inglis, *Z. f. physikal. Ch.* 48 (1903) S. 203.

<sup>2)</sup> *B. B.* 34 (1901) S. 1184.

es in langsamem Tempo durch eine neutrale Jodkaliumlösung, welche nachher mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfat titriert wird.

Ich habe die Versuche Ladenburgs und Quasigs mit E. Anneler<sup>1)</sup> auf das sorgfältigste nachgeprüft und kann die Angaben vollauf bestätigen. Wir haben aber meines Erachtens die Methode dadurch etwas verbessert, daß wir das ozonisierte Gas nicht durch die Jodkaliumlösung leiten, sondern die Absorption in der zur Aufnahme des ozonisierten Sauerstoffes bestimmten Kugel selbst ausführen.<sup>2)</sup>

Ausführung:

Man läßt sich vom Glasbläser zwei Kugeln von möglichst gleichem (ca. 300—400 *ccm*) Inhalt herstellen und bestimmt durch Auswägen mit Wasser den genauen Inhalt zwischen den beiden Hähnen *a* und *b* (Fig. 85) unter Anbringung der auf Seite 397 ff. angegebenen Korrekturen. Die eine Kugel habe das Volum  $V_1$  *ccm*, die zweite  $V_2$  *ccm* und letztere sei etwas größer als die erstere.

Man macht nun das Volum beider Kugeln, nach Bunsens Verfahren, exakt gleich, indem man in die größere Kugel die nötige Menge fein ausgezogene Glasstäbe gibt.

Das spezifische Gewicht des Glases sei 2.5. Da die zweite Kugel größer ist als die erste um  $V_2 - V_1$  *ccm*, so muß man der zweiten Kugel  $\frac{V_2 - V_1}{2.5}$  *g* des Glases zusetzen. Man schiebt also diese Menge

Glas, das in feine Stäbe ausgezogen ist, in die Kugel *K* hinein. Nun macht man die Kugeln gleich schwer. Man hängt die eine links, die andere rechts an die Wage und bringt sie durch Auflegen von Glas ins Gleichgewicht.

Nun leitet man reinen trockenen Sauerstoff<sup>3)</sup> von unten nach oben durch beide Kugeln,<sup>4)</sup> schließt zuerst den unteren, dann den oberen Hahn und überzeugt sich, durch Aufhängen an der Wage, von deren Gleichgewicht. Sollte dies nicht zutreffen, so leitet man wieder kurze Zeit Sauerstoff durch etc., bis das Gleichgewicht erreicht ist.<sup>5)</sup>

Hierauf verdrängt man aus der ersten Kugel den Sauerstoff durch ozonisierten Sauerstoff,<sup>6)</sup> hängt beide Kugeln in die Wage

<sup>1)</sup> F. P. Treadwell und E. Anneler, Z. f. anorg. Ch. 48 (1905) S. 86.

<sup>2)</sup> Ähnlich verfahren Nic. Teclu (Zeitschr. f. analyt. Ch., 39 (1900), S. 103) und O. Brunck (Zeitschr. f. angew. Ch. 16 (1903), S. 894).

<sup>3)</sup> Man führt diese Operation in einem Zimmer von konstanter Temperatur aus.

<sup>4)</sup> Um die Kugeln gasdicht mit der Einleitungsrohre zu verbinden, versieht man beide mit Baboschen Tellerschleifen (Fig. 85 *d* und *c*), die man mittels mit Korkstücken versehenem Stahlbügel (Fig. 86) gegeneinander drückt.

<sup>5)</sup> Dies kann bis auf 0.0001—0.0002 *g* genau leicht geschehen.

<sup>6)</sup> Als Ozonisor benützt man vorteilhaft den von Berthelot, unter Anwendung eines Wehneltischen Stromunterbrechers.

und stellt durch Auflegen von Gewichten Gleichgewicht her. Die Gewichtszunahme mit 3 multipliziert, gibt die Menge des Ozons an.

Zur titrimetrischen Bestimmung der abgewogenen Menge Ozon verfährt man nun wie folgt. Man verbindet die Kugel, wie in Fig. 87, mittels eines Schlauches mit dem Glasreservoir *N*, füllt dieses mit doppelt normaler Kaliumjodidlösung, läßt die eingesackte Luft durch den Dreiveghahn *b* entweichen, preßt durch Hochheben von *N* und passende Drehung von *b* etwa 20—30 *ccm* der Lösung in die Kugel *K*, schließt sofort den Hahn *b* und entfernt das Rohr *R* samt Schlauch. Beim Eindringen der Lösung bräunt sie sich sofort und der Raum oberhalb der Flüssigkeit füllt sich mit weißem Nebel, bestehend aus  $J_2O_3$  an. Man schüttelt kräftig und läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, nach welcher Zeit die Nebel verschwunden sind und die Absorption des Ozons fertig ist.

Es folgt nun die Titration des ausgeschiedenen Jods. Zu diesem Zwecke stellt man einen Erlenmeyerkolben unter das Ausflußrohr des Hahnes *b*, öffnet diesen und hierauf den oberen Hahn *a*. Ist die Flüssigkeit abgeflossen, so spült man die Kugel zuerst durch Eingießen von Jodkaliumlösung bei *a*,<sup>1)</sup> dann mit Wasser. Den Inhalt des Erlenmeyerkolbens säuert man hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an<sup>2)</sup> und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

Beispiel: Der Inhalt beider Kugeln war 385·3 *ccm* und die Gewichtszunahme der einen Kugel nach Füllung mit ozonisiertem Sauerstoff, betrug 0·0040 *g* (bei 19·9° C und 726·0 *mm* Druck) folglich befanden sich in dieser Kugel  $3 \cdot 0\cdot0040 = 0\cdot0120$  *g* Ozon. Diese Ozonmenge setzte aus Jodkalium eine Menge Jod frei, entsprechend 4·87 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

Da nun 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung 0·0024 *g* Ozon entspricht, so entsprechen die verbrauchten 4·87 *ccm* Thiosulfatlösung:  $4\cdot87 \cdot 0\cdot0024$  *g* = 0·0117 *g* Ozon, statt 0·0120 *g* durch Wägung gefundenen. Wieviel Prozent des vorhandenen Sauerstoffes ist in Ozon verwandelt worden?

Die Kugel faßte bei 0° und 760 *mm* Druck  $V_0$  *ccm* Sauerstoff:

$$V_0 = \frac{385\cdot3 \cdot 726 \cdot 273}{760 \cdot 292\cdot9} = 343\cdot1 \text{ ccm}$$

<sup>1)</sup> Zum Eingießen der KJ-Lösung setzt man auf das obere Ende der Kugel ein kurzes Rohr mit Tellerschiff und verbindet dieses mittels eines Gummischlauches mit einem kleinen Trichter.

<sup>2)</sup> Ladenburg und Quasig empfehlen eine genau dem vorhandenen Jodkalium äquivalente Schwefelsäuremenge zuzusetzen, keinen Überschuß an Säure. Wir erhielten stets dieselben Resultate, einerlei, ob wir genau die berechnete Menge der Schwefelsäure oder einen großen Überschuß derselben zusetzten.

und diese wiegen:  $22391 : 32 = 343 \cdot 1 : x$   

$$x = \frac{32 \cdot 343 \cdot 1}{22391} = 0 \cdot 4903 \text{ g.}$$

Die Gewichtszunahme der Kugel betrug nach dem Ozonisieren  $0 \cdot 0040 \text{ g}$ , folglich wog der Sauerstoff + Ozon  $0 \cdot 4903 + 0 \cdot 0040 = 0 \cdot 4943 \text{ g}$  und es verhält sich:

$$0 \cdot 4943 : 0 \cdot 0120 = 100 : x$$

$$x = \frac{1 \cdot 2}{0 \cdot 4943} = 2 \cdot 42\% \text{ Ozon.}$$

Durch Titration wurde  $0 \cdot 0117 \text{ g}$  Ozon gefunden, entsprechend  $2 \cdot 37\%$  Ozon, also fast dieselbe Zahl.

In einem ozonreicheren Gase wurde durch Wägung  $8 \cdot 92\%$  und durch Titration  $8 \cdot 96\%$  Ozon gefunden.

Die Methode läßt, wie Ladenburg und Quasig dargetan haben, nichts zu wünschen übrig.

Die Bestimmung des Ozons durch Wägung ist für die Praxis viel zu umständlich, besonders deshalb, weil die Abmessung und Wägung des Gases in einem Raume von konstanter Temperatur stattfinden muß, eine Bedingung, die in Fabriken kaum zu erfüllen ist. Da aber die Titration ebenso vorzügliche Resultate liefert, so ergibt sich die folgende

#### Praktische Methode zur Bestimmung des Ozons:

Man füllt eine der oben beschriebenen Kugeln von bekanntem Inhalt mit destilliertem Wasser, verbindet sie mittels des Teller-schliffes mit der Gasentbindungsröhre des Ozonisators, verdrängt das Wasser, das übrigens fast gar kein Ozon absorbiert,<sup>1)</sup> durch den ozonisierten Sauerstoff und schließt zuerst den unteren Hahn und einige Sekunden später den oberen. Hierauf entfernt man die Kugel von der Gasentbindungsröhre, öffnet rasch den oberen Hahn um atmosphärischen Druck herzustellen, führt die Absorption des Ozons mittels neutraler Jodkaliumlösung aus und titriert wie oben angegeben.

Die Berechnung gestaltet sich wie folgt:

Inhalt der Kugel =  $V \text{ cm}$ .

Gefunden Ozon durch Titration  $p \text{ g}$ .

Temperatur =  $t^\circ \text{ C}$ , Barometerstand =  $B$  und Wassertension =  $w$

Sauerstoff ist vorhanden:  $V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$

und wiegt:  $\frac{32 \cdot V_0}{32391} \text{ g}$

Sauerstoff + Ozon ist vorhanden:  $\frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3}$

<sup>1)</sup> Nach R. Luther und J. K. H. Inglis (loc. cit.) wird Ozon erheblich, aber sehr langsam durch Wasser absorbiert.

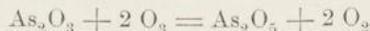
und der Prozentgehalt des Gemisches am Ozon ist:

$$\left[ \frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3} \right] : p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot p}{\frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3}} = \frac{6717300 \cdot p}{96 V_0 + 22391 p} = \% \text{ Ozon.}$$

b) Nach Soret-Thénard.<sup>1)</sup>

Durch Arsenigesäurelösung wird Ozon quantitativ absorbiert nach der Gleichung:

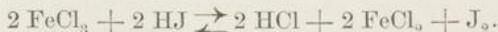


nur findet nach A. Ladenburg<sup>2)</sup> die Absorption viel langsamer statt als durch Jodkaliumlösung, so daß man, beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoffe durch eine solche Lösung, meistens zu niedrige Resultate bekommt. Führt man dagegen die Absorption in Kugeln aus, so sind die Resultate sehr gute. So fand E. Anneler nach einstündiger Einwirkung eines 7.98% Ozon haltenden ozonisierten Sauerstoffes auf  $\frac{1}{10}$  n. Arsenigesäurelösung und Zurücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung 7.94% Ozon und in einem ozonärmeren Gasgemische 2.83% Ozon, statt des durch Wägung ermittelten richtigen Wertes von 2.61% Ozon.

Ozon wird auch durch Alkalibisulfit<sup>3)</sup> absorbiert und läßt sich auch auf diese Weise bestimmen, indem man es mittels einer titrierten Lösung dieses Salzes absorbiert und den Überschuß an Bisulfit mit Jod zurücktitriert. Die Methode ist jedoch nach A. Ladenburg<sup>4)</sup> nicht so genau wie die Jodkaliummethode, weshalb ich die genaue Schilderung derselben hier unterlasse und mich mit der Erwähnung begnügen will.

## 12. Bestimmung des Eisens.

Diese zuerst von Karl Mohr<sup>5)</sup> empfohlene Methode gründet sich auf folgende Reaktion:



Da diese Reaktion umkehrbar ist, muß, damit sie im Sinne von links nach rechts quantitativ verläuft, stets ein großer Überschuß an Jodwasserstoff vorhanden sein.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 38 (1854), S. 445 und ebenda. 75 (1872), S. 174.

<sup>2)</sup> B. B. 36 (1903), S. 115.

<sup>3)</sup> Neutrales Alkalibisulfit eignet sich hiezu nicht, weil es durch reinen Sauerstoff allein rasch oxydiert wird.

<sup>4)</sup> Loc. cit.

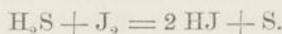
<sup>5)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 105, S. 53.

**Ausführung:** Man bringt die salzsaure Lösung des abgewogenen Ferrisalzes in eine ca. 300 *ccm* fassende Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel, neutralisiert den größten Teil der Säure durch Natronlauge und verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd. Nun setzt man ca. 5 *g* Jodkalium zu, verschließt die Flasche, schüttelt und läßt dann 20 Minuten in der Kälte stehen. Hierauf titriert man das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung. Sobald die Blaufärbung<sup>1)</sup> verschwunden ist, leitet man noch  $\text{CO}_2$  ein, verschließt und beobachtet, ob nach einigen Minuten eine Nachbläuung stattfindet. Zeigt sich eine solche, so entfärbt man durch weiteren Zusatz von Thiosulfatlösung, verschließt die Flasche und beobachtet von neuem, ob die Blaufärbung zurückkehrt. Wenn dies der Fall ist, so enthält die Lösung zu wenig Jodkalium. Man wiederholt den Versuch unter Anwendung von 1—2 *g* mehr von diesem Salze. Bei genügend Jodkalium und nur wenig freier Salzsäure ist die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur nach 20 Minuten sicher fertig. Resultate sehr gut.

### 13. Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{H}_2\text{S}}{20} = \frac{34 \cdot 076}{20} = 1 \cdot 7038 \text{ g H}_2\text{S}.$$

Versetzt man Schwefelwasserstoffwasser mit Jodlösung, so wird der  $\text{H}_2\text{S}$ , unter Abscheidung von Schwefel, oxydiert:



Handelt es sich um die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes eines Schwefelwasserstoffwassers, so läßt man mittels einer Pipette eine gemessene Probe davon zu überschüssiger  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung fließen und titriert den Überschuß des Jods mit Thiosulfat zurück.

Ist die Menge des Schwefelwasserstoffes nicht sehr groß, so erhält man ohne weiteres richtige Resultate. Ist dagegen viel  $\text{H}_2\text{S}$  vorhanden, so hüllt der ausgeschiedene Schwefel leicht einen Teil des Jods ein, was man übrigens an der braunen Farbe des Schwefels erkennt; dieses Jod entgeht der Titrierung mittels Thiosulfat. Nach der Titrierung der Lösung mit Thiosulfat hebt man den Schwefel, der, wenn in größerer Menge vorhanden, als Haut auf der Flüssigkeit schwimmt, mit einem Glasstabe heraus, bringt ihn in einen kleinen Zylinder mit eingeriebenem Glasstöpsel, fügt 1—2 *ccm* Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt, wodurch das Jod mit violetter Farbe in den Schwefelkohlenstoff übergeht. Nun fügt man tropfen-

<sup>1)</sup> Man setzt immer Stärke zu.

weise  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung hinzu und schüttelt, bis die violette Farbe verschwindet.<sup>1)</sup> Zieht man die Gesamtmenge der verbrauchten Thiosulfatlösung von der angewandten Jodlösung ab, so berechnet sich aus der Differenz die richtige Menge  $H_2S$ .<sup>2)</sup>

Bemerkung: Man kann diese Methode mit Vorteil benützen, um den Schwefel in löslichen Sulfiden zu bestimmen. Die Sulfide werden, wie auf Seite 260, 3 angegeben, durch Säure zersetzt, der entwickelte  $H_2S$  in eine gemessene Probe  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung geleitet und wie oben das nicht verbrauchte Jod zurücktitriert. Handelt es sich um die Bestimmung von Alkalisulfiden, so verdünnt man die Lösung derselben stark mit ausgekochtem Wasser, säuert schwach mit Essigsäure an, versetzt mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung im Überschuß und titriert das nicht verbrauchte Jod wie oben zurück.

#### Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Mineralwässern.

Man bringt in einen hohen Literzylinder eine abgemessene Menge  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung und 2 g Jodkalium, fügt 1000 *cem* des Wassers hinzu, schüttelt um und titriert den Überschuß des Jods mit  $\frac{1}{100}$  n. Thiosulfat zurück. Den Titer der Jodlösung stellt man, indem man 10 *cem*  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung abmißt, mit ausgekochtem Wasser auf 1 l verdünnt, 2 g Jodkalium zusetzt und mit  $\frac{1}{100}$  n. Thiosulfatlösung titriert.

#### 14. Bestimmung der arsenigen Säure.

Die Titration geschieht, wie bei der Titerstellung der  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung angegeben (vgl. Seite 500), also in alkalischer Lösung.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Die Ausscheidung des Schwefels als zusammenhängende Haut kann auch bei großen Mengen Schwefelwasserstoffs dadurch vermeiden, daß man die Jodlösung entsprechend mit luftfreiem Wasser verdünnt. O. Brunk (Z. f. analyt. Ch. 45 (1906), S. 541 empfiehlt daher zur Titration von Schwefelwasserstoff statt  $\frac{1}{10}$  normale  $\frac{1}{100}$  normale Jodlösung anzuwenden, was sicherlich zu empfehlen ist, wenn geringe Mengen von Schwefelwasserstoff bestimmt werden sollen z. B. in Mineralwässern etc. Handelt es sich aber um die Bestimmung von größeren Mengen Schwefelwasserstoff in durch Säuren zersetzbaren Sulfiden, wobei das  $H_2S$ -Gas in die Jodlösung geleitet werden soll (vergl. Seite 260), so ist es vorteilhafter mit der  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung zu arbeiten, weil man sonst sehr große Flüssigkeitsmengen zur Absorption des Schwefelwasserstoffs anwenden, oder aber von sehr kleinen Mengen Substanz ausgehen müßte, was nur auf Kosten der Genauigkeit der Bestimmung geschehen könnte.

<sup>2)</sup> Durch direktes Titrieren von Schwefelwasserstoff mit Jod erhält man stets falsche Resultate. Vergl. O. Brunck, loc. cit.

<sup>3)</sup> Für die Titration der arsenigen Säure in saurer Lösung vgl. Györy, Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1893), S. 415.

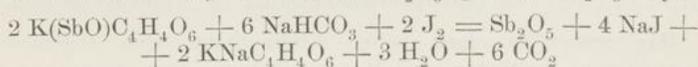
**Bestimmung von Antimontrioxydverbindungen.**

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{40} = 7.21 \text{ g Sb}_2\text{O}_3 = \\ = \frac{\text{Sb}}{20} = 6.01 \text{ g. Sb.}$$

Die Titration wird genau wie bei der arsenigen Säure ausgeführt (vgl. S. 523), nur muß man der Lösung Seignettesalz zusetzen, damit keine Fällung von antimoniger Säure entsteht.

Beispiel: Bestimmung des Antimons im Brechweinstein ( $\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ).

Versetzt man eine wässrige Lösung von Brechweinstein mit Stärkelösung und läßt  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung zutropfen, so bewirkt der erste Tropfen eine bleibende Blaufärbung. Fügt man aber der Lösung Natriumbikarbonat zu, so wird das  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  glatt zu  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  oxydiert:



$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}{20} = \\ = \frac{332.390}{20} = 16.6195 \text{ g.}$$

Man löst 8.3098 g Brechweinstein zu 500 ccm, pipetiert 20 ccm in ein Becherglas, verdünnt auf 100 ccm mit Wasser, fügt 20 ccm Natriumbikarbonatlösung (20 g zu 1 l gelöst) hinzu, dann etwas Stärkelösung und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung auf Blau; es seien hiezu t ccm verbraucht worden. Der Prozentgehalt des Salzes an reinem Brechweinstein berechnet sich zu:

$$x = \frac{1.66195 \cdot 25 \cdot t}{8.3098} = 5 \cdot t = \% \text{ Brechweinstein, und}$$

der Prozentgehalt des Salzes an Antimon ist  $= 1.809 \cdot t = \% \text{ Antimon.}$

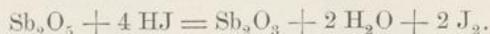
Liegt eine saure Lösung von Antimontrichlorid vor, so versetzt man sie mit Weinsäure, setzt hierauf einen Tropfen Phenolphthalein und hierauf Natronlauge bis zur Rotfärbung hinzu, entfärbt dann durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure, fügt für je 100 ccm 20 ccm Natriumbikarbonatlösung zu und titriert wie oben angegeben.

**15. Bestimmung von Antimonpentoxydverbindungen nach A. Weller.<sup>1)</sup>**

Erhitzt man eine fünfwertige Antimonverbindung in Bunsens Apparat (Fig. 84, S. 509) mit Jodkalium und konzentrierter Salz-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 213, S. 264.

säure, so wird die Antimonsäure unter Abscheidung von Jod zu antimoniger Säure reduziert.

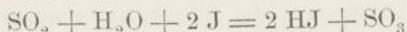


Das Jod destilliert über, wird in Jodkalium aufgefangen und mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert. Methode gut.

### 16. Bestimmung der schwefligen Säure.

$$1000 \text{ cm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{SO}_2}{20} = \frac{64 \cdot 06}{20} = 3 \cdot 203 \text{ g SO}_2.$$

Die Bestimmung beruht auf folgender Reaktion:



also auf der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure durch Jod. Versetzt man eine Lösung von schwefliger Säure mit Stärke und läßt eine titrierte Jodlösung zufließen, so tritt erst nach der vollständigen Umwandlung des  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  Blaufärbung auf. Diese zuerst von Dupasquier zur Bestimmung des Jods verwendete Reaktion verläuft aber, wie Bunsen (1854) zeigte, nur dann quantitativ nach obiger Gleichung, wenn die Lösung der schwefligen Säure höchstens 0·04 Gewichtsprocente  $\text{SO}_2$  enthält. Bei größerer Konzentration der schwefligen Säure erhält man ganz schwankende Zahlen. Diese Ungleichmäßigkeit schrieb man der Umkehrbarkeit obiger Reaktion zu und suchte sie zu beseitigen, indem man die Titration in alkalischer<sup>1)</sup> Lösung ausführte und so den gebildeten Jodwasserstoff sofort bei seiner Entstehung entfernte. Aber auch so erhält man falsche Resultate.<sup>2)</sup> Finkener<sup>3)</sup> gibt nun an, daß man richtige Resultate erhält, wenn man die schweflige Säure zu der Jodlösung fließen läßt.

J. Volhard<sup>4)</sup> bestätigte die Angabe Finkeners und wies nach, daß die Anomalien bei der Titration der schwefligen Säure mit Jodlösung nicht auf einer Umkehrbarkeit der Reaktion beruhen können, da ein direkter Zusatz von 20% Schwefelsäure ohne Einfluß auf die Reaktion ist; die unvollständige Oxydation des Schwefeldioxyds rührt vielmehr daher, daß Jodwasserstoff einen Teil des

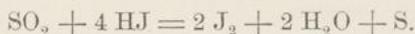
<sup>1)</sup> Zusatz von Magnesiumkarbonat und Natriumbikarbonat (Fordos und Gelis).

<sup>2)</sup> Nach E. Rupp (B. B. 35 [1902], S. 3694) ist es doch möglich nach der Methode von Fordos und Gelis richtige Resultate zu erhalten, wenn man die schweflige Säure bei Gegenwart von Natriumbikarbonat mindestens  $\frac{1}{4}$  Stunde auf überschüssige Jodlösung einwirken läßt und dann den Überschuß des Jods mit Natriumthiosulfat zurückmißt.

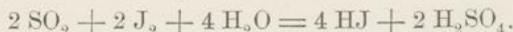
<sup>3)</sup> Finkener-Rose: Quantitative Analyse, VI. Aufl., S. 937 (1871).

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 242, 94.

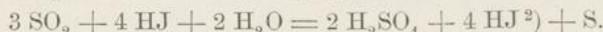
Schwefeldioxyds zu Schwefel <sup>1)</sup> reduziert:



Läßt man die schweflige Säure (verdünnt oder konzentriert) unter beständigem Umrühren zu der Jodlösung fließen, so findet vollständige Oxydation des  $\text{SO}_2$  statt:



Läßt man dagegen die Jodlösung zu der schwefligen Säure fließen, so spielen sich beide Vorgänge ab:



Aber auch diese Erklärung Volhards ist nach Raschig <sup>3)</sup> ebensowenig stichhaltig wie die Bunsens, denn es findet bei der Einwirkung von Jod auf Schwefeldioxyd in verdünnter Lösung niemals Ausscheidung von Schwefel statt. Raschig führt vielmehr die beim Zufließenlassen von Jodlösung zu schwefliger Säure entstehenden Unregelmäßigkeiten auf einen Verlust an  $\text{SO}_2$  durch Verdunstung zurück.

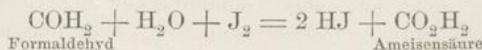
Richtige Resultate erhält man immer, wenn man die schweflige Säure, unter beständigem Umrühren, zu der Jodlösung bis zur Entfärbung fließen läßt.

Bei der Analyse von Sulfiten läßt man die Sulfitlösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung fließen.

#### 17. Bestimmung des Formaldehyds (Formalin) nach G. Romijn.<sup>4)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{COH}_2}{2} = \frac{30 \cdot 016}{2} = 15 \cdot 008 \text{ g}$$

Prinzip: Formaldehyd wird durch Jod in alkalischer Lösung, nach kurzem Stehen, quantitativ zu Ameisensäure oxydiert:



Ausführung. Die wässrige Lösung des Formaldehyds kommt im Handel als Formalin, mit einem Gehalte von ca. 40% Formaldehyd, vor. Zur Analyse verdünnt man 10 ccm des Formalins auf 400 ccm und verwendet von dieser ca. 1%igen Lösung 5 ccm

<sup>1)</sup> Setzt man Jodlösung langsam zu einer nicht zu verdünnten  $\text{SO}_2$ -Lösung, so tritt sehr bald eine deutliche Schwefelausscheidung auf.

<sup>2)</sup> Der HJ wirkt nach Volhard hier katalytisch.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1904), S. 580.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 36 (1897), S. 19.

(= 0.125 *ccm* der ursprünglichen Lösung). Man versetzt die 5 *ccm* der verdünnten Formalinlösung mit 40 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung und gleich darauf tropfenweise mit starker Natronlauge, bis die Farbe in Hellgelb umschlägt, und stellt 10 Minuten lang beiseite. Hierauf säuert man mit Salzsäure an und titriert das nichtverbrauchte Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung zurück.

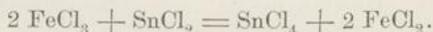
1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung = 0.0015008 *g* Formaldehyd.

### Reduktionsanalysen.

#### Bestimmung von Ferrieisen nach Fresenius.<sup>1)</sup>

Nach den bisher beschriebenen Methoden mußte das Ferrieisen, bevor wir es bestimmen konnten, zu Ferroeisen reduziert werden. Nach der folgenden, zuerst von Penny und Wallace<sup>2)</sup> angedeuteten Methode, die aber erst durch Fresenius zu einer praktisch ausführbaren gestaltet wurde, läßt sich das Eisen in der Ferriform mit großer Schärfe und Schnelligkeit bestimmen.

Man versetzt die salzsaure Ferrichloridlösung in der Hitze mit titrierter Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung. Es wird dabei das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert:



Da es aber nicht leicht ist, den Endpunkt ohne weiteres zu erkennen, weil die Reduktion der letzten Anteile des Ferrisalzes langsam verläuft, so überstürzt man meistens die Titration etwas und setzt unwillkürlich etwas zu viel Zinnchlorür hinzu. Um nun den Endpunkt ganz scharf festzustellen, titriert Fresenius den geringen Überschuß des Zinnchlorürs mit Jodlösung zurück.

#### Erfordernisse:

1. Eine empirische Ferrichloridlösung von bekanntem Gehalte. Sie wird dargestellt, indem man genau 10.03 *g* blank geriebenen Blumendraht in einem langhalsigen, schrägliegenden Kolben in Salzsäure löst, mit Kaliumchlorat oxydiert und den Chlorüberschuß durch längeres Kochen vollständig vertreibt. Das so erhaltene Ferrichlorid spült man in einen Literkolben und füllt genau bis zur Marke mit Wasser auf. 50 *ccm* dieser Lösung enthalten 0.5 *g* reines Eisen.

2. Eine Zinnchlorürlösung. Man erhitzt 25 *g* Stanniol, unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure, mit 50 *ccm* Salzsäure, vom spezifischen Gewichte 1.134, in einer mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale zwei Stunden lang im Wasserbade, fügt 150 *ccm* Salzsäure und ebensoviel Wasser hinzu, filtriert

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1, S. 26, und Lehrbuch, VI. Aufl., Bd. II, S. 288.

<sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. 149, S. 440.

und verdünnt auf 1 l. Da sich die Zinnchlorürlösung an der Luft nicht hält, so bewahrt man sie in einer Flasche auf, welche einerseits, wie in Fig. 78, Seite 433 mit einer Bürette, andererseits mit einem Kippischen Kohlendioxydapparat in Verbindung steht.

3. Jodlösung. Eine ungefähr  $\frac{1}{10}$  n. Lösung, die nicht genau gestellt sein muß.

Ausführung der Bestimmung.

Zunächst stellt man den Wirkungswert zwischen Zinnchlorür und Jodlösung fest. Man mißt 2 *ccm* der Zinnchlorürlösung aus der Bürette ab, verdünnt auf ca. 60—70 *ccm*, fügt etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit der Jodlösung auf Blau.

Titerstellung der Zinnchlorürlösung. 50 *ccm* der Eisenchloridlösung (= 0.5 g Eisen) erhitzt man in einem 200 *ccm* fassenden Kolben zum Sieden, fügt Zinnchlorür bis zur Entfärbung der Lösung hinzu, kühlt die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser rasch ab, fügt etwas Stärke und hierauf Jodlösung bis zur Blaufärbung hinzu.

Die Eisenbestimmung.

Nun werden 50 *ccm* der salzsauren Ferrichloridlösung, von unbekanntem Eisengehalte, mit der Zinnchlorürlösung titriert.

Beispiel: Bestimmung des Eisengehaltes eines Roteisensteines. 5 g des feingepulverten Erzes werden geglüht, um etwa vorhandene organische Substanzen zu zerstören, dann in einem langhalsigen Kolben, unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, so lange mit konzentrierter Salzsäure gelinde gekocht, bis alles Eisenoxyd in Lösung geht und nur reinweißer Sand zurückbleibt. Hierauf werden 20 *ccm* Salzsäure zugefügt und das Kochen fortgesetzt, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft, bis alles Chlor vertrieben ist und die Dämpfe Jodkaliumstärke nicht mehr bläuen. Die so erhaltene Flüssigkeit wird genau auf 500 *ccm* verdünnt und 50 *ccm* davon zur Analyse verwendet.

Beispiel.

1. Titerstellung der Zinnchlorürlösung.

A. 2 *ccm* Zinnchlorürlösung erforderten 7.2 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung.

1 *ccm* Jodlösung = 0.278 *ccm* SnCl<sub>2</sub>.

B. 50 *ccm* Ferrichloridlösung = 0.5 g Eisen  
erforderten bis zur Entfärbung . . . . . 30.34 *ccm* SnCl<sub>2</sub>

und zum Zurücktitrieren 0.51 *ccm* Jodlösung =  
= 0.51 · 0.28 = 0.14 *ccm* SnCl<sub>2</sub>

50 *ccm* Ferrichloridlös. = 0.5 g Eisen entspr. = 30.20 *ccm* SnCl<sub>2</sub>

$$1 \text{ ccm SnCl}_2 = \frac{0.5}{30.20} = 0.01656 \text{ g Eisen}$$



### Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen nach der Titanmethode.

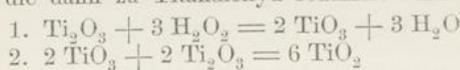
Zunächst titriert man das Ferroeisen mit Kaliumpermanganatlösung nach Zusatz von Mangansulfat (vgl. S. 473) und dann das Gesamteisen, wie oben beschrieben mit Titanchlorid.

Diese Methode läßt sich sehr rasch ausführen und liefert genaue Resultate, weshalb ich sie warm empfehlen möchte.

#### Bestimmung von Wasserstoffperoxyd.\*<sup>1)</sup>

Läßt man zu einer sauren Lösung von Wasserstoffperoxyd Titanochloridlösung fließen, so färbt sich die Lösung zunächst gelb, dann tief orange, und sobald die Farbe ein Maximum erreicht hat, findet auf weiteren Zusatz von Titanochlorid Abblässung und endlich vollständige Entfärbung der Lösung statt, was die beendete Reduktion anzeigt.

Die Reaktion verläuft in zwei Phasen; zunächst bildet sich Pertitansäure, die dann zu Titandioxyd reduziert wird:



oder zusammengefaßt:



oder



Wegen der Veränderlichkeit des Titors der Titanochloridlösung stellt man sie vor jedem Versuche wie oben angegeben auf eine Ferrichloridlösung ein und drückt den Titer in Eisen aus.

Angenommen man habe zur Reduktion von 1 *ccm* Wasserstoffperoxyd *t ccm* Titanochlorid, wovon 1 *ccm* = *a g* Eisen, verbraucht, so ist:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 &= \alpha t : x \\ 55.9 : 17.008 &= \alpha t : x \\ x &= \frac{17.008 \cdot \alpha t}{55.9} \text{ g. H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

und in Prozenten:

$$30.407 \cdot \alpha t = \% \text{ H}_2\text{O}_2.$$

Will man das Resultat in Volumprozent aktiven Sauerstoffs ausdrücken (vgl. S. 483), so hat man:

$$10013.86 \cdot \alpha t = \text{Vol. } \% \text{ Sauerstoff.}$$

Auch läßt sich nach Knecht und Hibbert die Perschwefelsäure<sup>2)</sup> mittels Titanochlorid bestimmen. Man versetzt die Lösung

<sup>1)</sup> Knecht und Hibbert, B. B. 38 (1905), S. 3324.

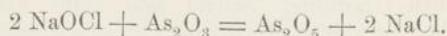
<sup>2)</sup> Knecht und Hibbert, ebenda.

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<br>Mittel von<br>113 Versuchen | Kupellation<br>Mittel von<br>59 Versuchen | Volhard <sup>1)</sup><br>Mittel von<br>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 Volhard'schen Methode genau so wie bei der Gay-Lussac'schen 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.

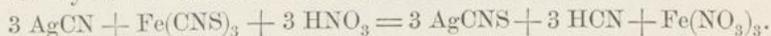
Dagegen erhält man nach Volhard ganz genaue Resultate, wie folgt. Man bringt die Lösung des Jodids in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, verdünnt auf 200–300 *ccm* und fügt unter heftigem Umschütteln Silberlösung hinzu, bis der gelbe Niederschlag sich zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit 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:



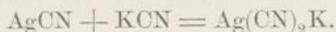
<sup>1)</sup> Vor der völligen Ausfällung des Jods als Jodsilber darf das Ferrisalz der Lösung nicht zugesetzt werden, weil dieses in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod oxydierend auf den Jodwasserstoff wirkt. Das Jodsilber aber ist ohne Wirkung auf Ferrisalze.

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.

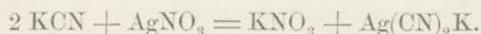
Versetzt man eine neutrale oder alkalische Alkalicyanidlösung tropfenweise mit Silbernitratlösung, so entsteht an der Einfallsstelle eine weiße Fällung von Cyansilber, die beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet, indem das Cyansilber sich in dem überschüssig vorhandenen Alkalicyanid unter Bildung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

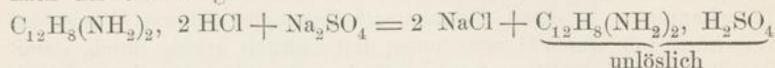


Eine wässrige Lösung von Benzidinchlorhydrat verhält sich daher wie eine Lösung von Salzsäure und Benzidin, und da letzteres gegen Phenolphthalein sich neutral verhält, so läßt sich die Gesamtmenge der Salzsäure, unter Anwendung dieses Indikators, glatt mit Säure titrieren.

<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.

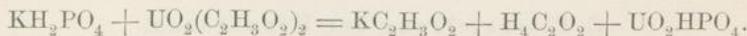
Nun trägt man in die siedende Flüssigkeit alkalikarbonatfreies Kalziumkarbonat in kleinen Mengen ein, bis keine weitere Kohlendioxidentwicklung mehr konstatiert werden kann, filtriert die noch heiße Flüssigkeit und wäscht mit möglichst wenig heißem Wasser.

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.

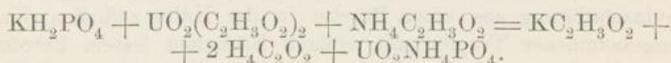
**Bemerkung:** Bei Anwesenheit von Eisen, Nickel oder Zinksalzen darf die Neutralisation der sauren Lösung nicht mit Kalziumkarbonat geschehen, weil Ferri-, Nickel- und Zinksalze, mit einem löslichen Chromat und Kalziumkarbonat gekocht, unlösliche basische Chromate bilden, so daß man im Filtrat zu wenig 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.