

Gewichtsanalytische Gehaltsbestimmung der Schwefelsäure.

Von

Dr. M. Weinig.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der landw. Versuchsstation in Bonn.)

Bei der Bestimmung ätzender und kohlen-saurer Alkalien, sowie des Ammoniaks und der in Ammoniaksalz übergeführten Stickstoffverbindungen bedienen sich viele Chemiker der titrirten Schwefelsäure.

Zur Titerstellung einer solchen Schwefelsäure kann man verschiedene Verfahren anwenden.

Man kann die Schwefelsäure in bekannter Weise durch Chlorbaryum ausfällen und aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts ihren Wirkungswerth bez. Gehalt berechnen. Wegen der Hartnäckigkeit, mit welcher das Baryumsulfat Chlorbaryum zurückhält, bedingt dieses Verfahren mehrmaliges Auskochen des Niederschlages mit heissem Wasser, Absitzenlassen und Decantiren bez. eine Reinigung durch Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien. Auch das bekannte „Klettern“ des Niederschlages ist ein Übelstand beim quantitativen Sammeln desselben. Alles dies macht die Methode so umständlich und zeitraubend, dass man sich ihrer praktisch nicht gerne bedient.

Gewöhnlich verfährt man in ähnlicher Weise, wie bei der Bestimmung des Ammoniaks. Von zwei gleichen Volumen der verdünnten Schwefelsäure titirt man das eine direct mit Barytwasser, in das andere destillirt man eine genau bestimmte Menge Ammoniak, die so bemessen sein muss, dass ungefähr die Hälfte der Schwefelsäure ungesättigt bleibt und titirt diesen Rest der freien Säure mit demselben Barytwasser zurück. Das Ammoniakgas entwickelt man aus einer Chlorammonlösung von bekanntem Gehalt, wobei der etwaige Feuchtigkeitsgehalt des Salzes in Abzug zu bringen ist. Aus den so erhaltenen Zahlen lässt sich der Titer der Schwefelsäure auf Stickstoff, auf Ammoniak und somit auf alle andern Basen und Säuren berechnen. Diese Methode gibt bei einiger Übung leicht übereinstimmende Zahlen.

Ein drittes Verfahren ist das folgende: Eine passende Menge, etwa 5 bis 8 g, entwässertes kohlen-saures Natron wird zu 1 l gelöst und etwa 3 Portionen von je 50 cc dieser Lösung in gewogenen Platinschalen eingedampft, bei 120° nachgetrocknet und der Rückstand gewogen. Man kann zu den weiteren Versuchen entweder diese Eindampf-

rückstände in Erlenmeyerkolben überspülen oder aber kürzer je 50 cc der Sodalösung frisch pipettiren, in welchem Fall man als Rückstand das Mittel aus obigen drei Versuchen annimmt. Übersättigt man die Sodalösung mit einem gemessenen Volumen der zu untersuchenden Schwefelsäure und titirt nach dem Wegkochen der Kohlensäure den Rest der Schwefelsäure mit einem Barytwasser zurück, dessen Verhältniss zur Schwefelsäure bekannt ist, so hat man alle Daten, um daraus zu berechnen, wieviel wasserfreies kohlen-saures Natron oder wieviel von jeder beliebigen Base durch 1 cc der Schwefelsäure gesättigt wird.

Ein weiteres Verfahren, welches ich besonders empfehlen möchte, ist folgendes: Man kann recht genau und bequem freie Schwefelsäure in analoger Weise bestimmen, wie Schaffgotsch¹⁾ freie Salpetersäure bestimmte, nämlich durch Abdampfen mit einem geringen Überschuss von reinem Ammoniak, Trocknen und Wägen des Rückstandes. Das schwefelsaure Ammoniak krystallisirt wasserfrei, schmilzt bei 140° und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Man kann es daher ohne Bedenken bei 115 bis 120° trocknen. Von verdünnter Säure, wie sie zum Titiren gebraucht wird, pipettirt man eine geeignete Anzahl cc in eine gewogene Platinschale. Da ein allzugrosser Ammoniaküberschuss beim Eindampfen leicht Spritzen verursacht, so ist es zweckmässig, durch einen Vorversuch annähernd zu ermitteln, wieviel cc der vorhandenen Ammoniakflüssigkeit eine bestimmte Anzahl cc dieser Schwefelsäure (oder bei concentrirterer Säure ein bestimmtes Gewicht derselben) neutralisiren. Bei dem eigentlichen Versuch füge ich dann etwa 0,5 cc Ammoniak im Überschuss hinzu. Die so erhaltene Lösung von Ammoniumsulfat wird eingedampft, bei 115 bis 120° ¹/₂ Stunde lang getrocknet und die Schale, nachdem sie im Exsiccator erkaltet ist, gewogen.

Zur Umrechnung des gefundenen Ammoniumsulfats auf Schwefelsäure, Ammoniak oder Stickstoff bedient man sich nachstehender Factoren, bez. deren Logarithmen.

Gefunden	Gesucht	Factor	Logarithmus
(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	0,74196	9,87038—10
	2NH ₃	0,25804	9,41168—10
	N ₂	0,21253	9,32742—10

Das zu verwendende Ammoniak darf selbstverständlich beim Verdunsten einen

¹⁾ Henri Rose, Traité complet, II, 1084. — Rose-Finkener II, 820.

Rückstand nicht hinterlassen. Man hat sich vor dem Gebrauch von dessen Reinheit zu überzeugen. Ferner prüfe man die Reinheit der Schwefelsäure, indem man die gewogene Platinschale, welche das Ammonsulfat enthält, glüht. Bleibt kein Rückstand, so ist die Säure frei von fixen schwefelsauren Salzen.

Zur gasvolumetrischen Bestimmung des Jods.

Von

L. Marchlewski.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung (S. 70 d. Z.) beschreibt Baumann eine Modification seiner früheren Vorschrift zur gasvolumetrischen Jodbestimmung, wonach man, um brauchbare Resultate zu erhalten, ganz anders verfahren muss, als er es früher als richtig hingestellt hatte.

Wollte ich die Schlussweise des Herrn Baumann benutzen, so müsste ich in dieser Thatsache ohne weiteres eine Bestätigung der von mir gegen die ältere Vorschrift in's Feld geführten Behauptungen erblicken und mich mit dem Hinweis auf diesen Umstand begnügen. Indess schien es mir, dass ein erneutes Studium dieser Frage nicht aussichtslos war, denn die Art und Weise, wie Baumann gegenwärtig die Jodbestimmungen ausführt, weicht in der That weit von der früheren ab und beugt zum Theil denjenigen Übelständen vor, auf welche ich früher hingewiesen habe.

Die ältere Vorschrift Baumann's (d. Z. 1891, 205) genau befolgend, habe ich, wie ich in d. Z. 1891, 392 mitgetheilt habe, eine Anzahl Bestimmungen ausgeführt, bekam aber die unregelmässigsten Werthe; ein Theil war höher, der andere niedriger als der theoretisch berechnete. Die Ursache der ersteren war natürlich die spontane Zersetzung des alkalischen Wasserstoffsperoxyds bei dem viel zu langen Schütteln (1 Minute); die zweiten waren wahrscheinlich dadurch verursacht, dass unter den von Baumann ursprünglich angegebenen Bedingungen die Reaction nicht ausschliesslich in einem Sinne verlief, oder, dass die primären Reactionsproducte sich momentan veränderten und dadurch eine Änderung des Endresultates entstand. Baumann wies diese Behauptungen ab mit der Bemerkung, ich hätte mir wohl nicht Mühe genommen, den von ihm angegebenen Kunstgriff betreff der Art und Weise, wie man das Entwicklungs-

gefäss schütteln muss, anzueignen und dieser sollte die Hauptrolle beim Gelingen eines Experimentes spielen. Ich muss annehmen, das B. gegenwärtig seine Meinung geändert hat und das Misslingen der Jodbestimmungen in meinen Händen nicht auf Mangel an Übung zurückführen wird, sonst könnte ich mir das Erscheinen seiner neuen, sehr wesentlich von der älteren abweichenden Vorschrift für die gasvolumetrischen Bestimmung des Jods nicht erklären.

Die Änderungen, die von B. getroffen worden sind, beziehen sich: 1. auf die Menge des anzuwendenden Wasserstoffsperoxyds; 2. auf die Concentration der Kalilauge; 3. auf die Dauer des Schüttelns.

Die von Baumann gegenwärtig vorgeschriebene Menge des anzuwendenden Wasserstoffsperoxyds ist weit geringer als früher: „die Menge des H_2O_2 soll nicht mehr betragen, als etwa die doppelte der theoretisch nöthigen“ (auf 50 cc erwarteten Gases 3 cc einer 2proc. H_2O_2 -Lösung, früher hiess es 5 cc). Der Satz klingt sehr bestimmt und lässt mich schliessen, dass die H_2O_2 -Menge nicht grösser sein darf. Damit hat mir B. jetzt erst eine Erklärung einiger meiner früheren unregelmässigen Resultate gegeben; es wurde damals (im Einklang mit der Baumann'schen Vorschrift) zuwider einer unumgänglichen Bedingung zur Erhaltung richtiger Resultate gehandelt. Die gegenwärtig angegebene Concentration der Kalilauge ist zwei Mal stärker als früher, nämlich 1 Th. KOH auf 1 Th. H_2O .

Schliesslich — die Dauer des Schüttelns beträgt nur 10 Sekunden, während sie nach der früheren Vorschrift eine Minute betragen sollte (d. Z. 1891 S. 205). Ja B. geht jetzt noch weiter; er sagt wörtlich: „Wer zum Ausschütteln des Gases eine Minute braucht, und vielleicht nach dieser Zeit auch noch eine Gasentwicklung bemerken kann, der braucht das entwickelte Gasvolum gar nicht abzulesen. Die Analyse ist verunglückt, weil die beiden Flüssigkeiten nicht rasch genug vermischt worden sind“ (S. 71 d. Z.). Auch dieser Satz gibt mir nun eine Erklärung für meine schlechten Resultate, die ich erhielt, indem ich nach der alten Vorschrift Baumann's arbeitete; ich konnte doch wohl nicht ahnen, dass in dem Satz: „die grösste Menge des Sauerstoffs entwickelt sich sofort in den ersten Sekunden, und fährt man noch eine Minute mit dem Schütteln fort . . .“ — der Sinn des vorher citirten Satzes verborgen steckt. Es wundert mich nur, nach B's. eigener, soeben angeführter Äusserung, warum er sich seinerzeit die