

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 15.

## Zur Ausfällung von Baryumsulfat mittels Chlorbaryum.

Von

G. Lunge.

Im Journal of the American Chemical Society, Mai 1896, wiederholt Gladding seine frühere Behauptung (vgl. d. Z. 1895, 69), dass man bei der Ausfällung von Baryumsulfat die Chlorbaryumlösung äusserst langsam (1 Tropfen in der Secunde) zusetzen müsse, weil sonst grosse Fehler durch Zurückhalten von  $\text{Ba Cl}_2$  im  $\text{Ba SO}_4$  entstünden; nach seiner letzten Mittheilung würden 0,5 Proc. Schwefel im Schwefelkies, also 1 Proc. des Schwefelgehaltes zu viel angezeigt. Obwohl ich schon früher (a. a. O.) gezeigt hatte, dass die Methode von Gladding durchaus keine anderen Ergebnisse als die gewöhnlich angewendete liefert, so wollte ich doch diesen Punkt nochmals untersuchen, um so mehr, als mich Gladding dazu bestimmt herausfordert, und sich auch auf das Urtheil „unabhängiger Chemiker“ beruft. Ich ersuchte deshalb Herrn U. Wengeli, dem die betreffende Controverse ganz unbekannt war, und den ich von meinem Standpunkte darin absichtlich nicht unterrichtete, eine Anzahl Schwefelbestimmungen mit einer und derselben gerade vorliegenden Probe von schwedischem Schwefelkies vorzunehmen. Er machte nun 3 Bestimmungen in gewöhnlicher Art, d. h. so, dass die heisse Chlorbaryumlösung unter Umrühren mit einem Glasstäbe in grösseren Portionen, zusammen etwa  $\frac{1}{2}$  Minute dauernd, zugesetzt wurde (A), und 3 andere genau nach der Vorschrift von Gladding, nämlich so, dass die Chlorbaryumlösung aus einer Bürette ganz langsam, 1 Tropfen in der Secunde, in die siedende Lösung eintropfte (B). Der Schwefelgehalt kam nun wie folgt heraus, wobei alle überhaupt angestellten Versuche angeführt sind, ohne Ausschaltung der etwas mehr vom Mittel abweichenden:

39,83	39,69
39,65	39,63
39,65	39,44
Mittel 39,71	39,59

Die Mehrzahl der Versuche in beiden Serien ist also identisch, und die Abweichungen der übrigen nur so gross, dass selbst

bei Einbeziehung dieser Versuche die Mittel nur um 0,1 Proc. von einander differiren. (Bei unseren früheren Versuchen war der Unterschied noch geringer.) Man kann also mit gutem Gewissen wiederum sagen, dass die beiden Methoden für alle praktischen Zwecke ganz gleiche Resultate ergeben, und es unnötig ist, die durch die Gladding'sche Methode bedingte Complication anzuwenden.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

## Aus der analytischen Praxis.

Von

P. Dobriner und Wilh. Schranz.

(Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.)

### I. Zur Bestimmung des freien Anhydrids in rauchender Schwefelsäure (Oleum).

So einfach sich die Ausführung der Analyse eines Oleums gestaltet, so gehört doch die Bestimmung des freien Anhydrids in demselben mit zu den penibelsten analytischen Aufgaben. Es liegt dieses einerseits an dem Umstände, dass der Gehalt an freiem  $\text{SO}_3$  durch Differenzberechnung ermittelt wird, andererseits an der Unmöglichkeit Ablesungen an einer Bürette absolut genau zu vollziehen. Bei Anwendung von 2 g Substanz bedingt ein Plus oder Minus von nur 0,1 cc Normallauge eine Differenz von 1,1 Proc.  $\text{SO}_3$ . Zieht man nun in Betracht, dass bei der üblichen Titerstellung der Normalsäure auf reines kohlensaures Natron unter Zuhilfenahme von Normallauge 4 Ablesungen an den Büretten erforderlich sind, bei der Einstellung der Normallauge auf die Normalsäure wiederum 4 Ablesungen, und bei der eigentlichen Titration des in Wasser gelösten Oleums 2 bez. 4<sup>1)</sup> Ablesungen nötig sind, so ist es nicht wunderlich, wenn zwischen zwei Analytikern, die ganz unabhängig von einander arbeiten, Differenzen in der Bestimmung an freiem  $\text{SO}_3$  bis zu 1 Proc. und

<sup>1)</sup> Vergl. „Über Fehlerquellen in der Alkalimetrie.“ Diese Zeitschrift 1895, 259.

darüber vorkommen. Hierbei sind die Fehlerquellen, hervorgerufen durch Anwendung nicht absolut genauer Büretten und Nichtberücksichtigung der Temperatur der Normallösungen, ausser Acht gelassen. Ein und derselbe Analytiker ist wohl leicht im Stande, bei gleichmässigen Arbeiten bessere Übereinstimmung zu erreichen.

In der Technik genügt es in den meisten Fällen, den Gehalt des Oleums an freiem  $\text{SO}_3$  auf 1 Proc. genau zu bestimmen. Es treten aber auch Fälle ein, wo eine genauere bez. fast absolute Bestimmung des freien  $\text{SO}_3$  verlangt wird. Abgesehen davon ist es ja stets von grossem Interesse, eine Methode zu besitzen, mittels welcher man fast theoretisch richtige Bestimmungen ausführen kann.

Die Gründe dafür, dass die übliche Methode zur Bestimmung des freien  $\text{SO}_3$  nicht genügend genaue Resultate erreichen lässt, liegen in der Anwendung von zu geringen Substanzmengen, den unvermeidlichen Ablesungsfehlern an den Büretten, deren nicht absoluter Genauigkeit<sup>2)</sup>, und der Nichtberücksichtigung der Temperaturschwankungen bei der Titerstellung der Lauge und der eigentlichen Titration. Bei der von uns angewandten Modification werden fast alle diese Fehlerquellen vermieden, und dieselbe gestattet, den Gehalt an freiem  $\text{SO}_3$  fast absolut genau zu bestimmen.

Etwa 6 bis 8 g Oleum werden in der unten angegebenen Weise in Wasser gelöst; man fügt nun eine solche Menge abgewogenes chem. reines kohlensaures Natron hinzu, dass nach dem Kochen und vollständigen Vertreiben der Kohlensäure noch etwa 3 bis 4 cc Normallauge zum Zurücktitriren erforderlich sind<sup>3)</sup>. Für diese 3 bis 4 cc kommen die Fehlerquellen, Ablesung, Titerstellung der Lauge, Ungenauigkeit der Bürette u.s.w. kaum

<sup>2)</sup> Die Normal-Aichungscommission gestattet bei 50 cc-Büretten eine Abweichung gegen das wirkliche Volum um 0,05 cc. Ausserdem darf aber bei jedem einzelnen cc die Abweichung 0,03 cc betragen. Es wäre zweckmässig, wenn man beim Kauf amtlich geachteter Gefässer auch eine Bescheinigung darüber erhalten würde, in wie weit sich die Prüfung erstreckt hat. Eine nach den Vorschriften der Aichungscommission geprüfte Bürette ist trotzdem für die Oleumanalyse nicht genügend geeignet, es sei denn, dass man bei allen Titrationen stets 50 cc verwendet, was sich kaum durchführen lässt.

Zweckmässig richtet man es ein, dass für alle auszuführenden Titrationen etwa 40 bis 50 cc verwandt. Das Intervall von 40 bis 50 cc muss man genau prüfen lassen bez. selbst ausmessen. Die Correction ist dann in Betracht zu ziehen.

<sup>3)</sup> Zur Kenntnis der nothwendigen Menge kohlensaures Natron ist eine vorhergehende Bestimmung der Gesamt-Acidität nach der üblichen Methode erforderlich.

in Betracht. Bei der Umrechnung des abgewogenen kohlensauren Natrons in cc Normallösung muss das genaue Äquivalentgewicht 53,06 benutzt werden.

Diese von uns angewandte Modification gestattet, nicht nur fast absolut genaue Bestimmungen des freien  $\text{SO}_3$  auszuführen, sie ermöglicht es auch, die Genauigkeit der üblichen Methode zu prüfen. Man führt eine Reihe von Analysen nach beiden Methoden aus, ergeben sich alsdann ziemlich gleichmässige Differenzen, so corrigirt man dementsprechend den Titer der verwendeten Lauge und kann alsdann auch nach der üblichen Methode genügend genaue Resultate erreichen.

Die Titerstellung der Normalsäure und Lauge spielt bei der Analyse des Oleums mit einer Hauptrolle und darf man sich nur alsdann zufrieden geben, wenn 3 bis 4 Titrationen fast genaue Übereinstimmung geliefert haben. Fresenius gibt in seiner bekannten Anleitung (S. 254 und 258) an, dass man noch eine Säure als normal ansehen könne, wenn man anstatt theoretisch 20 cc nur 19,95 bez. 20,05 verbrauchte. Bei Anwendung von 2 g Oleum würde man bei Nichtberücksichtigung dieser Differenz Unterschiede von etwa 1,3 Proc. freier  $\text{SO}_3$  finden.

Zum Abwägen des Oleums wird ein vollkommen trockenes Reagenzglas in fast  $\frac{1}{3}$  seiner Länge zu einer feinen Spitze ausgezogen. Man wägt das Röhrchen und taucht alsdann die Spitze desselben in das zu untersuchende Oleum. Dasselbe wird am besten in ein kleines Fläschchen abgefüllt, so dass der Bauch des Röhrchens auf dem Flaschenhals ruht. Man erwärmt den herausragenden Theil des Röhrchens und lässt beim Erkalten eine genügende Menge Oleum in das Röhrchen eintreten. Man schmilzt die Spitze zu, reinigt das Röhrchen äusserlich mit einem Lappen und wägt wieder. Eine Flasche von etwa 1 l mit gut eingeschliffenem Glasstopfen füllt man mit etwa 150 cc dest. Wasser, man führt das mit Oleum gefüllte Röhrchen vorsichtig in die Flasche ein, schliesst dieselbe und schüttelt kräftig.

Nach dem Zertrümmern des Röhrchens wird das freie  $\text{SO}_3$  von dem Wasser absorbirt. Die Titration kann dann in üblicher Weise oder nach der von uns angegebenen Modification unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator ausgeführt werden.

Hat die Gasammtacidität, berechnet auf  $\text{SO}_3$ , A Proc. ergeben, so berechnet sich der Gehalt an freiem Anhydrid ( $\text{SO}_3$ ) nach der Formel

$$\frac{49}{9} A - 444,44.$$

Diese Formel kann nur Anwendung finden, wenn das Oleum nur Spuren oder zu vernachlässigende Mengen an schwefliger Säure enthält.

## II. Zur Werthbestimmung der caust. Soda.

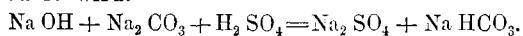
Für dieselbe wird bekanntlich der Gehalt an caustischem Alkali und an Natriumcarbonat bestimmt. Für die Ausführung der Analyse kommen zwei Methoden in Betracht. Man bestimmt entweder die Alkalinität vor und nach dem Ausfällen des Carbonats mit Chlorbaryum (Fresenius, II. Band S. 282 c) oder aber durch Bestimmung der Gesammt-Alkalinität und der Kohlensäure als solche (Fresenius, II. Band S. 282 a). Bei vergleichenden Versuchen fanden wir, dass nach der ersten Methode der Gehalt an kohlensaurem Natron um etwa 1 bis 2 Proc. höher und natürlich der Gehalt an caustischem Alkali um ebenso viel Proc. niedriger gefunden wurde als nach der zweiten Methode. Als Ursache wurde ermittelt die Anwendung der üblichen käuflichen Hart-Faltenfilter für die Filtration der mit Chlorbaryum versetzten alkalischen Flüssigkeiten. Dieselben scheinen demnach grössere Mengen Alkali zu absorbiren. Bei Benutzung quantitativer Filter zeigte sich der Übelstand nicht und es wurde bei beiden Methoden Übereinstimmung gefunden. Am zweckmässigsten lässt man den Niederschlag von kohlensaurem Baryt u. s. w. gut absitzen und verwendet einen aliquoten Theil der klaren überstehenden Flüssigkeit für die Bestimmung des caust. Alkalis.

Eine genügend genaue Werthbestimmung kann auch in folgender Weise erzielt werden. 2,65 g caust. Soda in etwa 50 cc Wasser gelöst werden unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator mit Normal-Schwefelsäure unter vorsichtigem Umrühren und tropfenweisem Zusatz der Normalschwefelsäure bis zur Entfärbung titriert. Man fügt noch etwa 3 cc Normalsäure hinzu, kocht etwa 5 Minuten lang zur Vertreibung der Kohlensäure und titriert mit Normallauge zurück.

Es seien für die erstere Titration a cc N.-Säure gebraucht, für die zweite nach Abzug der Normallauge b cc dann enthält die caust. Soda

2 (2a-b) Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (deutsche Grade, effectiv entsprechend  $\text{NaOH}$   
und 4 (b-a) Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Die Bestimmung beruht bekanntlich auf dem Umstände, dass bei der ersten Titration alles caust. Alkali neutralisiert wird und das Carbonat zur Hälfte in Bicarbonat übergeführt wird.



Auf diesem Prinzip basiren eine Anzahl von Vorschlägen zur Bestimmung von caustischem Alkali neben kohlensaurem, jedoch geben diese nur dann genügend genaue Resultate, wenn der letztere Bestandtheil in nur geringer Menge vorhanden ist.

Lunge empfiehlt in seinem bekannten Taschenbuch für Sodafabrikation, zunächst mit Phenolphthalein bis zur Entfärbung und dann mit Methylorange zu Ende zu titriren. Für denjenigen, der nicht gerne Methylorange als Indicator benutzt, wird unsere Modification zweckdienlich sein.

## III. Zur Werthbestimmung von Schwefelnatrium und Natriumsulfhydrat.

Vor einiger Zeit trat an uns die Aufgabe heran, ein als Natriumsulfhydrat angebotenes Product zu prüfen. Bei der Untersuchung erwies sich dasselbe als gewöhnliches Schwefelnatrium. Ebenso war es häufig von Interesse, den Gehalt an freiem Alkali im technischen Schwefelnatrium kennen zu lernen.

Wir theilen nachstehend die von uns angewandte einfache Methode mit und glauben insbesondere durch die angeführte Berechnungsart einem oder dem andern der Herren Collegen einen Dienst hiermit zu erweisen.

Bekanntlich wird Natriumsulfhydrat  $\text{NaSH}$  durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefelnatrium erhalten

(1)  $(\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{S} = 2\text{NaSH} + 9\text{H}_2\text{O}$ , andererseits entsteht durch Zufügen einer äquivalenten Menge Natronhydrat zu einer wässerigen Lösung von Natriumsulfhydrat Schwefelnatrium

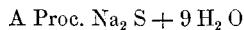
(2)  $\text{NaSH} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .

Aus diesem Grunde ist a priori die Möglichkeit ausgeschlossen, dass sich Schwefelnatrium, Natriumsulfhydrat und Natronhydrat in einer Lösung zusammenfinden, und unsere Aufgabe erstreckt sich deshalb nur auf  $\alpha)$  die Bestimmung von Schwefelnatrium neben Natriumsulfhydrat und  $\beta)$  die Bestimmung von Schwefelnatrium neben Natronhydrat.

$\alpha)$  Bestimmung von Schwefelnatrium neben Natriumsulfhydrat. 12,0 g der zu untersuchenden Substanz werden zum Liter gelöst. 25 cc dieser Lösung lässt man aus einer Bürette in etwa 45 cc einer  $\frac{1}{20}$  Normal-Jodlösung einfließen, die vorher mit etwa 10 cc Norm.-Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser auf etwa 150 cc verdünnt waren. Es muss hierbei die Gelbfärbung der Jodlösung verschwinden; im anderen Falle ist der Versuch mit weniger  $\frac{1}{20}$  Normal-Jodlösung zu wiederholen. Nach Zusatz von

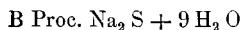
Stärkelösung wird nun der Überschuss des freigewordenen Schwefelwasserstoffs mit der Jodlösung zurücktitriert.

Multiplicirt man die Anzahl der verbrauchten cc Jodlösung mit 2, so berechnet sich das Resultat zu Procenten Schwefelnatrium. Es seien



gefunden; die Gesammtmenge des in dem Product vorhandenen Schwefelwasserstoffs ist demnach  $\frac{34}{240} A \text{ Proc.}$

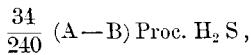
Andererseits löst man 6 g des Productes in Wasser, versetzt mit überschüssiger Normal-Schwefelsäure, kocht den Schwefelwasserstoff weg und titriert mit Normal-Lauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator zurück. Die Differenz der cc Säure und Lauge mit 2 multiplicirt, ergibt wiederum Procente Schwefelnatrium. Dieselben entsprechen dem an Natrium gebundenen Schwefelwasserstoff. Es seien



gefunden; der an Natrium gebundene Schwefelwasserstoff beträgt demnach  $\frac{34}{240} B \text{ Proc.}$

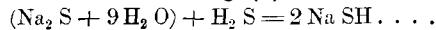
Nach den in der Einleitung gegebenen Darlegungen kann man ein Gemenge von Schwefelnatrium und Natriumsulphydrat auch auffassen als ein Gemenge von Schwefelnatrium und freiem Schwefelwasserstoff.

Nach Obigem beträgt die Gesammtmenge an Schwefelwasserstoff  $= \frac{34}{240} A \text{ Proc.}$ , der an Natrium gebundene Schwefelwasserstoff ist  $\frac{34}{240} B \text{ Proc.}$  Im Sinne der obigen Auffassung beträgt demnach die Menge des freien Schwefelwasserstoffs

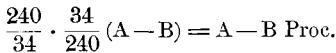


während die Menge des Schwefelnatriums  $= B \text{ Proc.}$  ist.

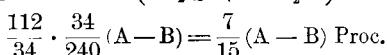
Nach der Gleichung (1)



binden die  $\frac{34}{240} (A - B) \text{ Proc.}$  Schwefelwasserstoff

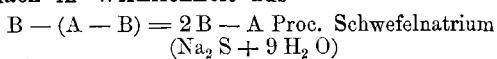


Schwefelnatrium  $(\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O})$  zu

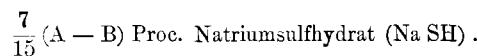


Natriumsulphydrat  $\text{Na SH}$ .

Das untersuchte Product besteht demnach in Wirklichkeit aus

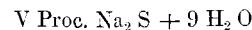


und

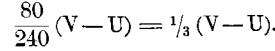


β) Bestimmung von Schwefelnatrium neben Natronhydrat. Mittels Jodlösung bestimmt man wie unter α) den Schwefelwasserstoff und berechnet das Resultat als Schwefelnatrium. Es seien U Proc.  $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$  gefunden, der darin enthaltene Gehalt an Natronhydrat, gebunden an Schwefelwasserstoff, beträgt  $\frac{80}{240} U \text{ Proc.}$

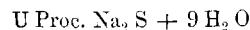
Durch Titration mit Säure und Lauge bestimmt man die Gesammtmenge an freiem und an Schwefelwasserstoff gebundenem Natronhydrat und berechnet gleichfalls auf Schwefelnatrium. Es seien



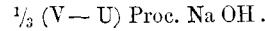
gefunden; der Gehalt an freiem und an gebundenem Natronhydrat ist dann  $\frac{80}{240} V \text{ Proc.}$  Somit beträgt die Menge des freien Natronhydrats



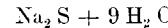
Die Zusammensetzung des untersuchten Productes ist also



und



Aus diesen Darlegungen ergibt sich die einfache Schlussfolgerung, dass Natriumsulphydrat vorhanden ist, wenn der mittels Jodlösung gefundene Gehalt, auf



berechnet, höher ist als der mit Säure und Lauge bestimmte. Im entgegengesetzten Falle enthält das untersuchte Produkt freies Alkali. Bei dieser Bestimmungsart ist auf das etwaige Vorhandensein von Polysulfiden Sulfiten, u. s. w. nicht Rücksicht genommen. Die Gegenwart derselben würde natürlich die Bestimmungen sehr compliciren. In den meisten Fällen jedoch kommen diese Verbindungen bei der Werthbestimmung von Schwefelnatrium nicht in Betracht.

### Bestimmung des Äthylen in Gasgemischen.

Von

Dr. P. Fritzsche.

Es ist bisher keine einfache und zuverlässige Methode bekannt, mit Hülfe deren man das Äthylen in Gasmischungen, welche neben Äthylen andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, quantitativ bestimmen könnte. Die Verbrennungsanalyse ist zu zeitraubend und liefert nur unter gewissen Voraussetzungen richtige Resultate. Durch