

## Beiträge zur Gewichtsanalyse.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 15./5. 1917.)

### 1. Bestimmung der Schwefelsäure.

Es wurde bisher nicht gehörig hervorgehoben, daß bei der Fällung des Sulfat-Ions mit Barium-Ion der Umstand von ausschlaggebender Bedeutung ist, ob das Fälln aus neutraler oder aus saurer Lösung erfolgt. Nur wenn die Lösung genau neutral ist, ferner die Bariumchloridlösung tropfenweise zur kochendheißen Lösung hinzugefügt wird, bildet sich reines Bariumsulfat; ein mäßiger Überschuß des Fällungsmittels beeinträchtigt die Richtigkeit der Ergebnisse nicht. Ist dagegen die Lösung sauer, so findet man das Gewicht des geglühten Niederschlages immer zu klein. Das Gewicht des geglühten Niederschlages ist um so kleiner, je mehr Säure die Lösung enthielt. Es wird für gewöhnlich die naheliegende Erklärung herangezogen, daß in der sauren Flüssigkeit in merklichen Mengen Bariumsulfat gelöst bleibt. Wie aber die Versuche zeigten, ist dies durchaus nicht der Fall. Arbeitet man nämlich mit nicht zu saurer Lösung, so ist die in Lösung verbliebene Bariumsulfatmenge verschwindend gering. Es muß also ein anderer wesentlicher Umstand den Fehler verursachen. Da das Gewicht des mit Schwefelsäure behandelten geglühten Niederschlages zu klein ist, andererseits in der Flüssigkeit, von Spuren abgesehen, kein Bariumsulfat gelöst bleibt, folgt mit zwingender Notwendigkeit: der aus saurer Lösung gefällte Niederschlag ist kein reines Bariumsulfat, sondern enthält Bariumhydrosulfat. Es konnte übrigens auch unmittelbar gezeigt werden, daß der aus saurer (0,01-n.) Lösung gefällte, gut ausgewaschene und bei 132° getrocknete Niederschlag beim Glühen in einem Platinschiffchen saure Dämpfe entwickelt, die beim Leiten durch Bariumchloridlösung einen Niederschlag verursachen.

Wird eine kochendheiße, nicht zu starke neutrale Alkalisulfatlösung in mäßigem Überschuß mit Bariumchloridlösung versetzt, so gelangt das Bariumsulfat in seidenglänzenden Krystallflittern zur Ausscheidung. Für gewöhnlich wird das Ansäuern der zu fällenden Lösung darum als nötig bezeichnet, weil aus saurer Lösung die Abscheidung des Niederschlages besser erfolgt. In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall. Auch der aus neutraler Lösung gefällte Niederschlag setzt sich fast sofort zu Boden, und die darüber stehende Flüssigkeit klärt sich in einigen Minuten. Der aus neutraler Lösung gefällte Niederschlag läßt sich übrigens leichter als der aus saurer Lösung gefällte, auf einem Filter oder in einem Goochtiegel sammeln und auswaschen.

Ist die Lösung sehr schwach sauer, entspricht nämlich ihr Säuregrad dem einer 0,001—0,003-n. Säure, so hat der Niederschlag ähnliche Eigenschaften, als wenn aus saurer Lösung gefällt wurde. Ist die Lösung stärker sauer (0,01—0,10-n.), so scheidet sich der Niederschlag anfänglich auch in der seidenglänzenden Form ab, aber er wird nach einigem Stehen halbwegs pulverförmig. Ist endlich die Lösung stark sauer (1-n.), so gelangt sofort pulverförmiges Bariumsulfat zur Abscheidung.

Bezüglich der beiden Untersuchungen benutzten Arbeitsart möge folgendes vorausgeschickt werden: Das Sammeln des Niederschlages erfolgte in entsprechenden Fällen auf einem kleinen Wattebausch<sup>1)</sup>. Mit einem Wattebausch arbeitet man nämlich sehr bequem und genau. Es scheint zwar auf den ersten Blick, daß ein Wattebausch zum Sammeln des Bariumsulfatniederschlages ganz ungeeignet ist, da der Niederschlag manchmal auch durch dichte Filter durchdringt. Es handelt sich aber nur darum, ob das Fälln richtig vorgenommen wurde. Gelangte der Niederschlag aus stärker saurer Lösung zur Fällung, so wurde zum Sammeln des Niederschlages meistens ein Papierfilter benutzt, da der aus stark saurer Lösung gefällte Niederschlag anfänglich durch den Wattebausch dringt. Man muß also öfters aufgießen, um ein völlig klares Filtrat zu erhalten.

Soll das Ergebnis der Gewichtsanalyse genau sein, so muß man bei dem Fälln des Bariumsulfates auf folgendes achten:

1. Man fällt aus neutraler, allenfalls aus nicht zu saurer Lösung. Arbeitet man mit saurer Lösung, so ist es un-

<sup>1)</sup> Zum Seihen einer trüben Flüssigkeit ist auch in anderen Fällen ein Wattebausch oft vorteilhafter als Filtrierpapier. Stark alkalische Lösungen, die das Papier zerreißen, lassen sich sehr gut durch Watte seihen. Besonders beim Umkrystallisieren eines Salzes usw. ist das Seihen durch Watte sehr zu empfehlen.

bedingt erforderlich, die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen, oder der hinzugefügten Säure genau zu kennen, um das Ergebnis entsprechend verbessern zu können. Die Verbesserungswerte sind weiter unten angegeben.

2. Die Lösung muß kochend heiß sein. Es darf also durchaus nicht so verfahren werden, daß man etwa zu der kalten oder warmen Lösung das Fällungsmittel hinzugibt und dann aufkocht.

3. Das Fällungsmittel (die Bariumchloridlösung) gibt man tropfenweise aus einem Tropffläschchen allmählich zu der im ruhigen Sieden befindlichen Flüssigkeit; mit einem Glasstabe wird nicht gerührt. Nach dem Fälln hält man die Flüssigkeit noch einige Minuten in ruhigem Sieden.

4. Man achte, daß eine mit Luft gesättigte Lösung beim Fälln benutzt werde, da sonst die Flüssigkeit nicht in ruhiges Kochen gebracht werden kann.

5. Die Lösung darf nicht zu stark sein; am besten ist es, wenn aus 100 ccm Lösung etwa 0,3 g Bariumsulfat zur Ausscheidung gelangt.

Bei dem hier zur Beschreibung gelangenden Verf. arbeitet man gewöhnlich mit 100 ccm Lösung; nur wenn äußerste Genauigkeit erwünscht ist, nimmt man mehr, nämlich 300—500 ccm.

Es möge nun dem Vf. gestattet sein, die bei seinen Versuchen benutzte Ausführungsform der Gewichtsanalyse in folgendem etwas eingehender zu beschreiben, um bei späteren Veröffentlichungen, wo in passenden Fällen dieselbe Ausführungsform zur Anwendung gelangen wird, sich auf vorliegende Beschreibung berufen zu können:

Beim Sammeln des Niederschlages auf einem Wattebausch verwendet man einen Trichter von besonderer Form (siehe Zeichnung). Dieser „Kelchtrichter“ paßt in ein Wägegläschen. In den Glasstöpsel des Wägegläschens ist ein dünner Kerb eingeritzt, damit beim Wägen der Druck im Gläschen sich mit dem äußeren Luftdruck ausgleichen kann<sup>2)</sup>. Man stopft in den Trichter einen etwa 0,3 g schweren Verbandwattebausch, sieht dann etwas heißes Wasser durch und setzt den Trichter in den Trockenschrank. Vf. verwendete bei seinen Versuchen einen mit Rückflußkühler versehenen kupfernen doppelwandigen Trockenschrank, der mit Chlorbenzol beschickt war. Der Siedepunkt des Chlorbenzols liegt bei 132°; bei diesem Wärmeegrad wurde also der Wattebausch und später der Niederschlag getrocknet.

Für gewöhnlich wird man aber einen auf 130° eingestellten Lufttrockenschrank benutzen. Zum Trocknen sind 3 Stunden nötig. Dann wird der heiße Trichter mit einer Stahlpinzette in das Wägegläschen gegeben und mit dem Stöpsel sofort verschlossen. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde setzt man das Wägegläschen, ohne es zu öffnen, mittels einer Blechklammer auf die Wage, beendet aber das Wägen nur dann, wenn vom Entnehmen des Trichters aus dem Trockenschrank an gerechnet genau  $\frac{1}{2}$  Stunde verflossen ist. Ein Exsiccator kommt nicht zur Anwendung.

Vf. möchte wiederholt betonen, daß man bei genauen Wägungen auf das Einhalten gewisser Zeitabschnitte besonders achten muß; das „leere“ und das „volle“ Gefäß von annähernd demselben Anfangswärmeegrad darf immer nur genau nach derselben Zeit gewogen werden. Die Uhr ist bei feinen Wägungen eine ebenso nötige Vorrichtung wie die Wage selbst<sup>3)</sup>.

Es wird nun der zum Sammeln des Niederschlages dienende Trichter vorbereitet. Um ein recht rasches Seihen zu ermöglichen, wird der kurze Stiel des Trichters in üblicher Weise verlängert, indem man mit einem Stückchen Gummirohr eine 10—15 cm lange enge Glasröhre anschaltet. In den Trichter wird etwas Wasser gegeben, und das ablaufende Wasser in einer Probierröhre aufgefangen, um nochmals aufgeschüttelt zu werden. Den Wattebausch drückt man mit einem verdickten Glasstäbchen so weit nieder, daß das Wasser in der Ablaufröhre sicher stehen bleibt; je saurer die zu seihende Lösung ist, um so besser muß der Wattebausch niedergedrückt werden.

<sup>2)</sup> „Kelchtrichter“ mit dazu gehörigen Wägegläschen können von A. Huber, Budapest VIII, Esterházystraße 9, bezogen werden.

<sup>3)</sup> Achtet man nicht auf die Zeit, so kann man sich z. B. bei dem Wägen eines Porzellantiegl leicht um einige Milligramme irren; bei dem Wägen eines gutwärmeleitenden Platintiegl ist dieser Wägefehler wesentlich geringer. Auch das Benutzen eines Exsiccators ist schädlich.



Das Sammeln des Niederschlages auf den Wattebusch kommt nun zur Ausführung. Man gießt die klare Flüssigkeit durch den Wattebausch ohne den Niederschlag aufzurühren; die durchgeseihte klare Flüssigkeit wird weggeschüttet. Man gibt in das Becherglas einige Kubikzentimeter Wasser, rührt den Niederschlag mit einer sehr kleinen Federfahne auf und gießt die schlammige Flüssigkeit rasch in den Trichter, damit der Niederschlag die Seihfläche überall deckt. Sollte die jetzt abtropfende Flüssigkeit nicht ganz klar sein, so wird sie nochmals aufgegossen. Besonders wenn man aus stärker saurer Lösung fällt, oder gewisse Salze reichlich in der Lösung enthalten sind, kommt es vor, daß das anfängliche Filtrat trübe ist. Man wird also bei der Benutzung eines Wattebausches möglichst mit neutraler oder sehr schwach saurer Lösung arbeiten; in diesem Falle ist das Filtrat immer krystallklar. Endlich wird mit kleinen Anteilen heißen Wassers gewaschen, bis etwa im ganzen 50 ccm Waschwasser verbraucht wurde. Mit dem Seihen und Waschen ist man in  $\frac{1}{4}$  Stunde fertig. Eine Spritzflasche wird nicht benutzt. — Der Trichter wird in den Trockenschrank gegeben, 2 Stunden getrocknet, dann nach  $\frac{1}{2}$  Stunde gewogen.

Sammelt man den Niederschlag auf ein Papierfilter, so wird nach dem Befeuchten mit Wasser auch bei  $132^\circ$  getrocknet und bei demselben Wärmegrad der Niederschlag. Im übrigen verfährt man ganz so, wie beim Arbeiten mit einem Wattebausch.

Auf diese Weise bestimmt man genau, d. h. auf 0,1–0,2 mg das Gewicht des getrockneten Niederschlages. Um das genaue Gewicht des geglühten Niederschlages zu erfahren, glüht man einen kleinen Platintiegel aus, läßt den Tiegel 5 Minuten an der Luft kühlen, setzt ihn darauf, ohne den Deckel zu lüften, auf die Wagschale und wägt; beendet aber das Wägen nur, nachdem vom Beenden des Glühens an gerechnet genau 10 Minuten vergangen sind. Auch bei den übrigen Wägungen wird der Tiegel bedeckt gehalten. Man schüttet jetzt den größten Teil des Niederschlages in den Tiegel, gibt ihn auf  $\frac{1}{2}$  Stunde in den Trockenschrank und wägt nach 10 Minuten. Endlich wird der Tiegel bis zur Rotglut erhitzt, geöffnet, dann wieder bedeckt und nach 10 Minuten gewogen. Den Glühverlust bezieht man durch Berechnung auf die Gesamtmenge des getrockneten Niederschlages, wodurch man das Gewicht des geglühten Niederschlages mit einer Genauigkeit von 0,1–0,2 mg erfährt.

Zu den Versuchen selbst diente reines Kaliumsulfat (zur Analyse); das Salz wurde umkrystallisiert, dann sehr scharf getrocknet. Vom Salze gelangten etwa 0,5 g schwere Anteile mit geprüften Gewichten zur Wägung; gelöst wurde in 300 ccm Wasser. Das Fällen erfolgte teils aus neutraler, teils aus mit Salzsäure angesauerter Lösung; vom Fällungsmittel wurde etwa  $\frac{1}{5}$  im Überschuß genommen. Der Niederschlag wurde nach 24 Stunden auf dem Wattebausch gesammelt. Gewaschen wurde mit 50 ccm heißem Wasser. Das Trocknen währte 3 Stunden lang. Die Versuchsergebnisse sind in folgenden Zahlenreihen enthalten; die Gewichte beziehen sich nicht auf den luftleeren Raum:

	Säuregrad der Lösung	Angewandtes Kaliumsulfat	Niederschlag getrocknet	Niederschlag geglüht
1.	neutral	0,5220 g	0,7042 g	0,6994 g
	"	0,5226 "	0,7047 "	0,7005 "
	"	0,5178 "	0,6983 "	0,6937 "
2.	0,001-n.	0,5200 g	0,6984 g	0,6939 g
	0,001-n.	0,5190 "	0,6969 "	0,6929 "
	0,001-n.	0,5182 "	0,6963 "	0,6925 "

4.	0,010-n.	0,5188 g	0,6910 g	0,6879 g
	0,010-n.	0,5182 "	0,6915 "	0,6882 "
	0,010-n.	0,5196 "	0,6937 "	0,6907 "

6.	1,000-n.	0,5196 g	0,6923 g	0,6899 g
	1,000-n.	0,5203 "	0,6914 "	0,6888 "
	1,000-n.	0,5194 "	0,6863 "	0,6847 "

Der aus den Atomgewichten (für 1916) berechnete Wert ist 55,124%, aus den Analysenergebnissen berechnet sich dagegen der Sulfatgehalt ( $\text{SO}_4$ ) des Kaliumsulfates wie folgt:

	Säuregrad der Lösung	Niederschlag getrocknet	Niederschlag geglüht
1.	neutral	55,51	55,13
	"	55,49	55,16
	"	55,49	55,13
2.	0,001-n.	55,27	54,92
	0,001-n.	55,26	54,94
	0,001-n.	55,30	54,99
3.	0,003-n.	55,09	54,82
	0,003-n.	55,03	54,76
	0,003-n.	55,00	54,73
4.	0,010-n.	54,82	54,56
	0,010-n.	54,92	54,65
	0,010-n.	54,94	54,70
5.	0,100-n.	54,80	54,64
	0,100-n.	54,88	54,70
	0,100-n.	54,89	54,68
6.	1,000-n.	54,83	54,64
	1,000-n.	54,68	54,48
	1,000-n.	54,38	54,25

Aus vorliegenden Untersuchungen folgt, daß eine genaue Schwefelsäurebestimmung in folgender Weise zur Ausführung gelangen kann:

1. Man fällt aus neutraler Lösung und setzt das Gewicht des geglühten Niederschlages ohne Verbesserung in Rechnung. Wurde der Niederschlag nur getrocknet, so muß eine Verbesserung in Anwendung kommen.

2. Man fällt aus saurer, höchstens 0,1-n. Lösung, deren Säuregrad genau bekannt ist, und wägt den getrockneten oder geglühten Niederschlag; das Gewicht wird dann verbessert.

Die Verbesserungswerte enthalten folgende Zahlenreihen; das Gewicht des Niederschlages wird mit der entsprechenden Zahl multipliziert:

Säuregrad d. Lösung	Niederschlag getr.	Niederschlag geglüht
neutral	0,9932	1,0000
0,001-n.	0,9972	1,0032
0,002-n.	0,9995	1,0049
0,003-n.	1,0015	1,0065
0,005-n.	1,0024	1,0071
0,010-n.	1,0046	1,0086
0,100-n.	1,0048	1,0086

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß das Gewicht des bei  $132^\circ$  getrockneten Niederschlages ohne Verbesserung in Rechnung gestellt werden kann, wenn man die 100 ccm betragende neutrale Lösung mit genau 2,25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt. Auch zeigen die Zahlen, daß zwischen den Grenzen 0,01 und 0,10 n. die Verbesserungswerte sich nicht ändern.

Es wurden ferner die bei den drei zusammengehörigen Versuchen (s. w. o.) im ganzen 900 ccm betragenden abgeseihten Flüssigkeitsanteile mit den Waschwasseranteilen vereint in einer kleinen Platinschale eingetrocknet, um die Menge des gelösten Bariumsulfates zu erfahren. Der Rückstand wurde mit 1 Tropfen Salzsäure in 20 ccm heißem Wasser gelöst. Tags darauf wurde durch ein sehr kleines Filter geseiht, mit der nötigen Menge heißem Wasser gewaschen, das nasse Filter verbrannt und der mit Schwefelsäure behandelte Glührückstand gewogen. Die Versuche zeigten, daß der Verlust an gelöstem Bariumsulfat nur etwa 0,10 oder 0,15 mg beträgt, wenn aus 100 ccm neutraler Lösung oder aus 100 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure gefällt wird, und man den Niederschlag nicht mit unnötig viel Wasser wäscht. Wird dagegen aus n. Salzsäure gefällt, so beträgt der Verlust rund 2 mg.  
(Schluß folgt.)