

Stock-Stähler

Praktikum der quantitativen
anorganischen Analyse

Vierte Auflage

Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse

Von

Alfred Stock und **Arthur Stähler**

Vierte veränderte Auflage

mitbearbeitet von
Andreas Hake

Mit 40 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1930

ISBN 978-3-662-42730-9 ISBN 978-3-662-43007-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-43007-1

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

**Copyright 1930 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1930.**

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

„Angaben über Wägen, Fällern, Filtrieren usw. sind in einem besonderen vorangesetzten Abschnitt vereinigt, auf welchen später verwiesen wird. Die Praktikanten sollen dadurch veranlaßt werden, sich mit diesem wichtigen Kapitel recht oft zu beschäftigen. Eine derartige Anordnung ist auch für diejenigen von Vorteil, welche, wie Mediziner und Lehramtskandidaten, nur eine kleinere Zahl Analysen ausführen wollen, da sie Chemie nicht als Hauptfach treiben. Die allgemeinen Teile, denen eine tabellarische Übersicht über die quantitative Bestimmung der wichtigsten Stoffe beigefügt ist, sind so gehalten, daß sie dieser Kategorie von Studierenden das Studium eines Lehrbuches der quantitativ-analytischen Chemie entbehrlich machen können.

Die beim Laboratoriumsunterricht notwendige Kontrolle der Analysenresultate wird dadurch ermöglicht, daß bei den meisten Aufgaben das Gewicht der Analysesubstanz, welche als Lösung oder, wenn sie fest ist, vom Assistenten abgewogen ausgegeben wird, den Praktikanten unbekannt bleibt. In Instituten, wo dies für Lehrer und Lernende gleich empfehlenswerte Verfahren noch nicht angenommen ist, bereitet seine Einführung einige Umstände. Um diese nach Möglichkeit zu verringern, sind sehr genaue Angaben über die Herstellung und Ausgabe der Lösungen, die erforderlichen Apparate, Chemikalien usw. im ‚Anhang‘ zusammengestellt.“

Vorwort zur vierten Auflage.

Das Buch hat gegenüber den früheren Auflagen eine gründliche Überarbeitung und viele Änderungen erfahren, durch die es den inzwischen erfolgten Fortschritten Rechnung zu tragen sucht, ohne dabei sein ursprüngliches Wesen aufzugeben. Es soll wie bisher nur ein „Praktikum“, kein Lehrbuch sein. Bei der Auswahl der Analysen blieben in erster Linie unterrichtliche Gesichtspunkte maßgebend, der Wunsch, die Studierenden mit recht verschiedenen Verfahren bekannt zu machen.

Neu aufgenommen sind Hinweise auf Originalveröffentlichungen und Buchstellen, aus denen die Praktikanten theoretische und

praktische Belehrung schöpfen und ersehen sollen, daß auch die analytische Chemie heute eine höchst lebendige Wissenschaft ist.

Die Zahl der Aufgaben scheint mir den Anforderungen zu entsprechen, die man unter den heutigen Studienverhältnissen höchstens stellen kann. Neben den übrigen Ausbildungsgebieten behält die quantitative Analyse ihren Wert, weil sie am besten zu Sauberkeit und Genauigkeit erzieht, für jeden Chemiker unentbehrliche Eigenschaften. Ohne längere praktische Übung läßt sich dieses Ziel nun einmal nicht erreichen.

Vielen Fachgenossen habe ich für Verbesserungsvorschläge zu danken, vor allem Herrn Professor Dr. Wilhelm Böttger, dessen wertvolle Anregungen größtenteils Verwendung fanden.

Karlsruhe, Januar 1930.

Alfred Stock.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Verzeichnis der Abbildungen	IX
Praktische Atomgewichte	X
Einleitung	1
Allgemeiner Teil	3
Das Material der Geräte	3
Vorbereitung der Substanzen für die Analyse	5
Wägen und Abmessen	6
Auflösen, Umfüllen	9
Eindampfen	10
Fällen von Niederschlägen	11
Filtrieren und Auswaschen der Niederschläge	12
Trocknen und Glühen der Niederschläge	17
Berechnen der Analysenresultate	20
Indirekte Analyse	21
Literatur über anorganisch-quantitative Analyse	23
Spezieller Teil	26
Zusammenstellung der notwendigen Geräte usw.	26
I. Vorbereitende Bestimmungen	27
1. Die Eichung des Gewichtssatzes	27
2. Bestimmung der Löslichkeit des Glases in Wasser	31
II. Maßanalyse	32
Allgemeines: Übersicht über die Verfahren	32
Die Titerflüssigkeiten	33
Das Reinigen der Meßgefäße	35
Die Eichung und Benutzung der Meßgefäße	36
Die Neutralisationsverfahren (Alkalimetrie und Acidimetrie)	38
Die Indikatoren	41
Die Urtitersubstanzen	41
3. Die Darstellung von reinem Natriumcarbonat als Urtitersubstanz	42
4. Herstellung einer $\frac{1}{10}$ -Salzsäure	43
5. Alkalibestimmung im krystallisierten Borax	46
6. Herstellung einer $\frac{1}{10}$ -Natronlauge	47
7. Titration einer verdünnten Schwefelsäure	48
8. Titration einer verdünnten Schwefelsäure mit Phenolphthalein als Indicator	48
9. Stufenweise Titration der Phosphorsäure	49

	Seite
10. Bestimmung des Stickstoffes in einer Kaliumnitratlösung als Ammoniak	49
11. Bestimmung von Natriumcarbonat neben -hydroxyd	50
Oxydations- und Reduktionsverfahren	51
Die Permanganatverfahren (Manganometrie)	52
12. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung	53
13. Bestimmung des Eisens in einer salzsauren Eisen III-Lösung	55
14. Bestimmung des zwei- und dreiwertigen Eisens im Magnet-eisenstein (Fe_3O_4)	57
15. Titration einer Wasserstoffperoxydlösung	57
16. Bestimmung des Calciums in einer Calciumchloridlösung	58
Die Jodometrie	59
17. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung	60
18. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und einer Kaliumjodidlösung	61
19. Titration einer Kaliumdichromatlösung	61
20. Titration einer Arsen III-oxydLösung	62
21. Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk	62
22. Analyse des Braunsteins nach Bunsen	63
Die Bromometrie	64
23. Titration einer Antimon III-chloridlösung	65
Fällungsverfahren	65
24. Jodometrische Bestimmung des Kupfers in einer Kupfersulfat-lösung	66
Die Gay-Lussacsche Silberbestimmung	66
25. Einstellung einer $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung mit einer $\frac{n}{10}$ -Natrium-chloridlösung	67
26. Titration einer salpetersauren Silbernitratlösung nach Gay-Lussac	67
27. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung	69
28. Titration einer salpetersauren Natriumchloridlösung	69
Die Bestimmung der Blausäure im Kaliumcyanid	69
29. Analyse des technischen Cyankaliums	70
Beispiel für ein Tüpfelverfahren	70
30. Titration einer Zinklösung mit Kalium-Eisen II-cyanid	70
III. Gewichtsanalyse: Allgemeines	72
31. Bestimmung von Chlor und Natrium in einer neutralen Lösung von Natriumchlorid und Natriumsulfat	73
32. Bestimmung von Kupfer und Schwefelsäure in einer Lösung von Kupfersulfat und Natriumsulfat	76
33. Bestimmung des Krystallwassers im Kupfervitriol	78
34. Analyse des Kupferkieses, CuFeS_2 (zu bestimmen: Gangart, Kupfer, Eisen, Schwefel)	79
35. Bestimmung von Chlor und Brom in einer neutralen Lösung von Kaliumchlorid und -bromid	83
36. Bestimmung von Kalium und Natrium in einer neutralen Lösung der Chloride	83
37. Bestimmung von Eisen und Aluminium in einer Lösung von Eisen III-chlorid und Aluminiumsulfat	84

	Seite
38. Analyse des Dolomits, CaCO_3 , MgCO_3 (zu bestimmen: Gangart, Eisen + Aluminium, Calcium, Magnesium, Kohlensäure) . . .	85
39. Bestimmung der Phosphorsäure in einer salpetersauren Lösung von Calciumphosphat	89
40. Bestimmung von Eisen und Mangan in einer salzsauren Lösung von EisenIII-chlorid und ManganII-chlorid	90
41. Analyse des Kalifeldspats, KAlSi_3O_8 (zu bestimmen: Kieselsäure, Aluminium, Kalium, Calcium, Magnesium)	92
42. Bestimmung von Arsen und Antimon in einer salzsauren Lösung von Kaliumarsenat und AntimonIII-chlorid	96
43. Analyse von Antimon-Blei-Sulfid (zu bestimmen: Blei, Antimon, Schwefel)	97
Anhang:	
44. Colorimetrische Bestimmung des Bleis in einer sehr verdünnten, neutralen Bleinitratlösung.	101
IV. Elektroanalyse: Allgemeines	103
Der Widerstand	104
Die Stromstärke	104
Die Spannung	105
Stromquellen	107
Die Elektroden	108
Wahl des Elektrolyten	108
Schnellelektrolyse	109
45. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer in einer Kupfersulfatlösung	109
46. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer und Nickel in einer Kupfer- und Nickelsulfatlösung	111
47. Elektrolytische Trennung von Silber und Kupfer mittels des Edisonakkumulators in einer Lösung von Kupfer- und Silbernitrat	112
48. Schnellelektrolytische Bestimmung von Blei in einer Bleinitratlösung	113
49. Schnellelektrolytische Bestimmung von Kupfer in einer Kupfernitratlösung	114
50. Schnellelektrolytische Bestimmung von Quecksilber in einer schwach salpetersauren Quecksilber I-nitratlösung an einer Quecksilberkathode	115
51. Bestimmung von Kupfer, Zink und Zinn in einer Legierung (Verbindung von Gewichts-, Maß- und Elektroanalyse) . . .	117
V. Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse . . .	119
52. Elektrometrische Titration einer schwefelsauren Eisen II-Ammoniumsulfatlösung	120
53. Elektrometrische Titration von Chlor und Jod in einer neutralen Lösung von Kaliumchlorid und -jodid	122
VI. Gasanalyse und Gasvolumetrie: Allgemeines	123
Die Gasanalyse	124
54. Übungen in der Benutzung der Hempelschen Gasbürette und -pipette	125
55. Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft	128
56. Analyse des Leuchtgases	129

	Seite
Die Gasvolumetrie	129
57. Gasvolumetrische Bestimmung der Salpetersäure in einer Kaliumnitratlösung	130
58. Gasvolumetrische Analyse einer Wasserstoffperoxydlösung	132
59. Schlußanalyse	133
VII. Die wichtigsten Verfahren zur quantitativen Bestimmung der häufigsten Metalle und Säuren	134
Anhang. Angaben über die zu analysierenden Materialien	136
Zusammenstellung der für die Analysen auszugebenden Substanzmengen	139
Zusammenstellung der zum allgemeinen Gebrauch bestimmten Apparate und Chemikalien	140

Verzeichnis der Abbildungen.

	Seite
1. Erhitzen eines Platintiegels in der Bunsenflamme	4
2. Diamantmörser	5
3. Exsiccator	6
4. Meßkolben	8
5. Pipette	9
6. Bürette	9
7. Vorrichtung zum Ausgießen aus Bechergläsern	10
8. Wasserbad mit Schutzdach	10
9. Finkenerturm	11
10. Erlenmeyerkolben, Philippsbecher.	11
11. Federfahne, Gummifahne	13
12. Filtriergestell mit Trichtern	14
13. Dampftrichter	14
14. Spritzflasche und Bunsenventil	15
15. Filtertiegel	16
16. Saugflasche mit Filtertiegel	16
17. Aluminiumheizblock	18
18. Rosetiegel	19
19. Fingertiegel	19
20. Graphische Analysenauswertung	21
21. Vorrichtung zum Sichtbarmachen des Meniskus an Büretten	37
22. Umschlagsintervalle von Indikatoren	40
23. Neutralisationskurven von Salzsäure und Essigsäure mit Natron- lauge	40
24. Wislicenus-Meßkolben	45
25. Apparat für die Destillation des Ammoniaks	50
26. Apparat zur Herstellung reinen Wassers	53
27. Bunsenscher Apparat für die Bestimmung des Braunsteins	63
28. Bunsenscher Kohlensäurebestimmungs-Apparat	88
29. Apparat für die Arsendestillation	96
30. Apparat zum Chloraufschluß	98
31. Elektroden	108
32. Apparat für die Elektrolyse	110
33. Apparat für die Schnellelektrolyse	113
34. Apparat für die Elektrolyse mit Quecksilberkathode	115
35. Poggendorfsche Kompensationsschaltung	120
36. Elektrodenanordnung	121
37. Hempelscher Apparat für die Gasanalyse	126
38. Apparat zur HNO_3 -Bestimmung	131
39. Apparat für die H_2O_2 -Analyse	132
40. Ausgabepipette	137

Praktische Atomgewichte (1930).

Ag	Silber	107,880	Mo	Molybdän	96,0
Al	Aluminium	26,97	N	Stickstoff	14,008
Ar	Argon	39,94	Na	Natrium	22,997
As	Arsen	74,96	Nb	Niobium	93,5
Au	Gold	197,2	Nd	Neodym	144,27
B	Bor	10,82	Ne	Neon	20,18
Ba	Barium	137,36	Ni	Nickel	58,69
Be	Beryllium	9,02	O	Sauerstoff	16,0000
Bi	Wismut	209,00	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,916	P	Phosphor	31,02
C	Kohlenstoff	12,000	Pb	Blei	207,21
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,41	Pr	Praseodym	140,92
Ce	Cerium	140,13	Pt	Platin	195,23
Cl	Chlor	35,457	Ra	Radium	225,97
Co	Kobalt	58,94	Rb	Rubidium	85,45
Cp	Cassiopieum	175,0	Re	Rhenium	188,7
Cr	Chrom	52,01	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,06
Dy	Dysprosium	162,46	Sb	Antimon	121,76
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,10
Er	Erbium	167,64	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,06
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,43
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,70
Ga	Gallium	69,72	Sr	Strontium	87,63
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,5
Ge	Germanium	72,60	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,0078	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,002	Th	Thorium	232,12
Hf	Hafnium	178,6	Ti	Titan	47,90
Hg	Quecksilber	200,61	Tl	Thallium	204,39
Ho	Holmium	163,5	Tu	Thulium	169,4
In	Indium	114,8	U	Uran	238,14
Ir	Iridium	193,1	V	Vanadium	50,95
J	Jod	126,93	W	Wolfram	184,0
K	Kalium	39,104	X	Xenon	130,2
Kr	Krypton	82,9	Y	Yttrium	88,93
La	Lanthan	138,90	Yb	Ytterbium	173,5
Li	Lithium	6,940	Zn	Zink	65,38
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	91,22
Mn	Mangan	54,93			

Einleitung.

Die quantitative Analyse dient zur Ermittlung der Mengen, in welchen die einzelnen Bestandteile oder Elemente in einem Stoff enthalten sind. Für Wissenschaft und Technik ist sie von größter Bedeutung. Sie ergibt die Zusammensetzung und Formel neuer Substanzen, sie liefert Aufschluß über die Reinheit, die Brauchbarkeit, den Verkaufswert chemischer Erzeugnisse.

Die Wahl eines zweckmäßigen quantitativ-analytischen Verfahrens ist nur möglich, wenn man die qualitative Zusammensetzung des zu analysierenden Materials kennt. Ist dies nicht der Fall, so hat der quantitative eine sorgfältige qualitative Analyse voranzugehen, die auch bereits erkennen lassen muß, welche Bestandteile in großen Mengen, welche als geringfügige Beimengungen oder Verunreinigungen zugegen sind. Davon ist häufig der Gang der quantitativen Analyse abhängig zu machen.

Es gibt mehrere grundsätzlich verschiedene Verfahren der quantitativen Analyse.

Bei der Gewichtsanalyse wird der zu bestimmende Stoff in Gestalt einer geeigneten Verbindung zur Wägung gebracht. Meist ist er vorher von anderen Bestandteilen der Analysesubstanz zu trennen. Die häufigsten Operationen sind dabei Eindampfen von Lösungen und Ausfällen aus solchen durch Reagentien oder Elektrizität (Elektroanalyse). Die Masse gasförmiger Stoffe wird nicht durch Wägung, sondern durch Volummessung bestimmt (Gasanalyse und Gasvolumetrie).

Bei der Maßanalyse vollzieht sich zwischen dem zu bestimmenden Stoff und einem passend gewählten, als Lösung von bekanntem Gehalt verwendeten Reagens eine Reaktion, deren Ende leicht festzustellen ist. Aus dem Volum der zur vollständigen Umsetzung verbrauchten Reagenslösung wird die Menge des Stoffes berechnet. Wegen der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung findet die Maßanalyse ausgedehnteste Verwendung. Die Gewichtsanalyse bietet den Vorteil, daß sie die Reinheit der abgechiedenen Stoffe zu prüfen erlaubt.

Bei der physikalischen Analyse wird aus der Größe geeigneter, physikalischer Konstanten auf die quantitative Zusammensetzung des Untersuchungsstoffes geschlossen. Ein Beispiel ist die Bestimmung des Chlorwasserstoffes in wässriger Salzsäure mittels des Aräometers. Wie hier die Dichte, so eignen sich auch viele andere Eigenschaften zu ähnlichen Messungen, z. B. Schmelzpunkt, Siedepunkt, Farbe (Colorimetrie), Lichtbrechung (Refraktometrie), Drehung der Polarisationssebene des Lichtes (Polarimetrie), elektrische Leitfähigkeit (konduktometrische Analyse), elektromotorische Kraft (elektrometrische oder potentiometrische Analyse), Verbrennungswärme (Calorimetrie) u. a. Die sog. indirekte Analyse sei hier nur erwähnt; sie wird später besprochen (S. 21).

Allgemeine Vorschriften für quantitatives Analysieren. Gewissenhaftigkeit und Sauberkeit mache man sich zur strengsten Regel. Man achte auf die Reinheit des Arbeitsplatzes und der Luft. Beim Titrieren von Säuren sind keine guten Ergebnisse zu erhoffen, wenn die Luft ammoniakhaltig ist. Eine Lösung, in welcher Schwefelsäure bestimmt werden soll, stelle man nicht neben eine Schale mit Schwefeldioxydlösung u. dgl. mehr.

Bevor man eine Analyse beginnt, lese man die Vorschrift sorgfältig bis zu Ende und befolge sie dann in allen Einzelheiten. Versuche, Analysen zu „vereinfachen“ (z. B. indem man die vorgeschriebene Reinheitsprüfung von Reagentien unterläßt), rächen sich oft durch mangelhafte Ergebnisse. Man teile seine Zeit geschickt ein, so daß man ununterbrochen beschäftigt ist; falle andererseits z. B. nichts spät am Abend, was nach einigen Stunden filtriert werden soll.

Bei jeder Analyse sind zwei Bestimmungen nebeneinander auszuführen. Bemerkt man, daß ein Versehen unterlaufen ist, so muß die Analyse sofort verworfen und neu begonnen werden. Unter keinen Umständen versuche man, den Fehler durch Anbringen von Korrekturen bei der Berechnung auszugleichen.

Die nun folgenden Abschnitte über die Arbeitsverfahren der quantitativen Analyse studiere man gründlich und wiederholt. Das hier Gesagte ist bei allen Analysen zu berücksichtigen, ohne daß dort noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen wird.

Die angeführten Literaturstellen sind ausnahmslos nachzulesen.

Weiß der Praktikant eine durch (?) angedeutete Frage nicht selbst zu beantworten, so befrage er den Assistenten.

Allgemeiner Teil¹.

Das Material der Geräte, welche beim quantitativen Analysieren verwendet werden, muß man genau kennen, damit man ihm nicht mehr zumutet, als es zu leisten vermag, und dadurch analytische Fehler verursacht.

Das gewöhnliche Glas (Natrium-Calcium-Silicat) ist in Wasser und Säuren, zumal in der Wärme, erheblich löslich (vgl. Versuch 2, S. 31); noch stärker wird es durch alkalische Flüssigkeiten angegriffen. Größer ist die chemische Widerstandsfähigkeit des alkaliarmen Jenaer Glases und gewisser anderer „Geräteglas“-Sorten, welche auch bei Temperaturänderungen weniger leicht springen. Gutes Porzellan ist sauren und auch schwach alkalischen Flüssigkeiten gegenüber recht haltbar, verträgt zudem weit höhere Hitze als Glas. Das ebenfalls sehr feuerfeste „Quarzglas“ (geschmolzenes, klares oder durch Gasblasen getrübbtes Siliciumdioxid) ist gegen Wasser und saure wässrige Flüssigkeiten sehr beständig, wird dagegen schon bei Zimmertemperatur durch Laugen, in der Hitze durch alle basischen Oxyde, durch Phosphor- und Borsäure angegriffen. Wegen seines kleinen Ausdehnungskoeffizienten springt es auch bei schroffen Temperaturänderungen nicht; im übrigen ist es etwas zerbrechlicher als Glas und leider sehr viel teurer.

Ein in Gestalt von Tiegeln, Schalen, Spateln bei der quantitativen Analyse viel gebrauchtes Material ist das meist etwas iridiumhaltige Platin. Seine mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit, sein hoher Schmelzpunkt, sein gutes Wärmeleitvermögen machen es so wertvoll. Einzelne Stoffe greifen es an und dürfen daher nicht mit Platingefäßen in Berührung gebracht werden. Zu ihnen zählen Chlor, Brom und alle Lösungen oder Substanzen, welche diese Halogene enthalten oder entwickeln (z. B. Königswasser, Gemenge von Chloriden mit Nitraten, Chromaten usw., erhitztes Eisen III-chlorid u. a.), ferner geschmolzene

¹ Eine ausführliche Beschreibung der Laboratoriumsgeräte, der allgemeinen Operationen usw. findet sich in Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Band 1.

Alkalihydroxyde (daher auch hoch erhitzte Alkalinitrate) und eine Reihe von Elementen, die sich mit Platin bei höherer Temperatur verbinden oder legieren (As, B, P, Sb, Si, Ag, Au, Bi, Pb, Sn u. a.; auch Boride, Phosphide, Silicide u. dgl.). Gewisse Sauerstoffsalze, wie Arsenate u. ä., welche von dem bei Rotglut durch Platin diffundierenden Wasserstoff der Flammengase reduziert werden, wirken ebenfalls schädlich.

Man erhitze Platingeräte nur im oberen Teil der entleuchteten Bunsen- oder Gebläseflamme, niemals mit

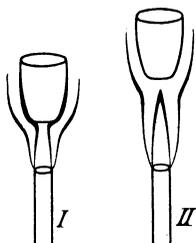


Abb. 1.
Falsches Erhitzen eines Platintiegels in der Bunsenflamme. Richtiges Erhitzen eines Platintiegels in der Bunsenflamme.

leuchtenden oder kohlenwasserstoffhaltigen Flammen, da sie sonst durch vorübergehende Schwefel- und Kohlenstoffaufnahme brüchig und unbrauchbar werden. Abb. 1 I zeigt die fehlerhafte, II die richtige Stellung eines Tiegels in der Bunsenflamme. Glühendes Platin soll nicht mit Eisen in Berührung kommen; man erwärme Platinapparate daher nur auf Drahtdreiecken, welche mit Quarzröhren umkleidet sind, und fasse sie nicht mit gewöhnlichen Eisenzangen. Lange Zeit hoch erhitzt, erleiden Plattingefäße merkbliche Gewichtsverluste durch Verdampfen des Metalles¹.

Die Reinigung der Platingeräte erfolgt durch Abscheuern mit Wasser und Bariumcarbonat oder rundkörnigem (See-) Sand, sowie durch Ausschmelzen mit entwässerter Soda (zur Beseitigung von SiO₂ und Silicaten) oder Kaliumbisulfat (welches bei Rotglut SO₃ entwickelt und Metalloxyde in Sulfate verwandelt).

Die Oberfläche neuer Platintiegel und -schalen ist in der Regel von der Verarbeitung her etwas eisenhaltig; durch Behandeln mit warmer Salzsäure ist das Eisen zu entfernen.

Tiegel und Schalen aus Silber (Schmelzpunkt 950°; Vorsicht beim Erhitzen!) finden bei der Verarbeitung alkalischer Lösungen oder Schmelzen mit Vorteil Anwendung. Alkalihydroxyd greift Silbergeräte erst an, wenn es über seinen Schmelzpunkt erwärmt wird.

Man vergesse nicht, daß der in Form von Stopfen und Schläuchen verwendete Kautschuk in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff

¹ Nach Burgess und Waltenberg beträgt der Gewichtsverlust eines Tiegels von 100 qcm Oberfläche stündlich

	bei 900°	1000°	1200°
für reines Platin	0	0,08 mg	0,81 mg
für Platin mit 1% Iridium .	0	0,30 „	1,2 „
für Platin mit 2 ¹ / ₂ % Iridium	0	0,57 „	2,5 „ .

teilweise löslich ist, sowie an Alkali, strömenden Wasserdampf, Chlor u. dgl. Schwefel abgibt. Kautschuk ist durchlässig für Kohlendioxyd, ein wenig auch für Wasserstoff, praktisch nicht für Luft und andere Gase. In einem mit CO_2 gefüllten, geschlossenen, mit Kautschukschläuchen versehenen Apparat entsteht allmählich ein Vakuum.

Glasröhren und -stäbe sind stets rund zu schmelzen, damit sie die Schläuche und Stopfen nicht beschädigen und undicht machen.

Vorbereitung der Substanzen für die Analyse. Soll die quantitative Analyse bei wissenschaftlichen Arbeiten über die Formel eines Stoffes Aufschluß geben, so ist das Material zuvor möglichst zu reinigen; dazu dienen in der Regel die Operationen des Umkrystallisierens, des fraktionierten Destillierens und Sublimierens. Bei technischen Analysen kommt es häufig darauf an, aus einer großen Materialmenge eine Durchschnittsprobe zu entnehmen. Durch die Verbände der einzelnen Industriezweige sind für die meisten derartigen Fälle besondere Vorschriften ausgearbeitet worden.

Schwer angreifbare Stoffe, z. B. viele Mineralien, müssen vor Beginn der Analyse sorgfältig zerkleinert werden. Man zerschlägt große Stücke mit einem Hammer, wobei man sie in geleimtes Papier einwickelt. Dann zerstoßt man sie weiter in einem sog. Diamantmörser aus hartem, glatten Stahl (Abb. 2). In den röhrenförmigen, auf den Fuß des Mörsers aufgesetzten Teil werden einige grob zerkleinerte Stücke des Minerals usw. gegeben und nach Einführen des Stempels durch kräftige Hammerschläge zertrümmert. Das so dar-

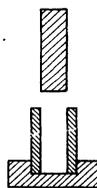


Abb. 2. Diamantmörser.

gestellte grobe Pulver wird dann in einer Reibschale aus Achat oder verchromtem Stahl verrieben, bis es keine größeren Teile mehr erkennen läßt¹. Trennt man Feines und Grobes durch Sieben oder Beuteln, so muß der gröbere Anteil von neuem zerkleinert werden, bis alles durchgesiebt oder gebeutelt ist. Anderenfalls ist man nicht sicher, daß der zerkleinerte Teil die Zusammensetzung des ursprünglichen Materials hat.

Metallische Stoffe zerteilt man je nach ihrer Sprödigkeit durch Auswalzen und Zerschneiden oder Pulvern, Raspeln u. dgl.

¹ Wegen der dabei auftretenden, bei harten Stoffen sehr beträchtlichen Verunreinigungen durch das Material der Reibschalen s. H. v. Wartenberg: Chemische Fabrik 1, 617 (1928).

Feuchte Substanzen werden durch längeres Liegen an der Luft oder im Exsiccator (Abb. 3), in dessen unterem Teil sich ge-



Abb. 3. Exsiccator.

körntes Chlorcalcium¹ befindet, von Wasser befreit. In geeigneten Fällen wird die Wasserabgabe durch Temperaturerhöhung (auf dem Wasserbad, im Lufttrockenschrank, durch Glühen) beschleunigt. Immer muß man sich durch Wägen überzeugen, daß weiteres Trocknen das Gewicht der Substanz nicht mehr ändert.

Scharf getrocknete, besonders feinverteilte Stoffe sind dauernd im Exsiccator aufzubewahren; an freier Luft ziehen sie wieder Feuchtigkeit an.

Wägen und Abmessen. Die Wägungen werden auf einer feinen, sog. analytischen Waage (Höchstbelastung 100 g!) bis auf $\frac{1}{10}$ mg genau ausgeführt. Man bringt den abzuwägenden Gegenstand auf die linke, die Gewichte auf die rechte Waageschale. Die Zentigramme ermittelt man durch Auflegen der Gewichte auf die Waageschale, die Milligramme und ihre Bruchteile durch Verschieben des 1 cg schweren Reiters auf der Teilung des Waagebalkens. Die Prüfung des Gewichtssatzes wird später ausführlich besprochen (S. 27). Vor Ausführung einer Wägung bestimmt man den Nullpunkt der Waage, d. h. die Stelle der am unteren Ende der Säule angebrachten Teilung, auf welcher der Zeiger der unbelasteten Waage einsteht (die meist nicht mit der Mitte zusammenfällt), durch eine Schwingungsbeobachtung. Man versetzt zu dem Zweck die Waage durch vorsichtiges Lösen ihrer Arretierung in Schwingung², so daß der Zeiger etwa über 5—10 Teilstriche hingeht, und bestimmt, sobald die Schwingungen gleichmäßig geworden sind, die Ausschläge, welche er nach beiden Seiten hin macht. Um für diese Ausschläge positive Werte zu erhalten, zähle man die Teilstriche von einem Ende, nicht von der Mitte der Teilung aus. Man beobachtet die Ausschläge einer ungeraden (?) Zahl aufeinanderfolgender Schwingungen (3 oder 5) und berechnet daraus den Schwingungsmittelpunkt, d. h. die Ruhelage des Zeigers. Bei der Wägung ist der Reiter so lange zu verschieben, bis die wieder durch Schwingungsbeobachtung ermittelte Ruhelage des Zeigers

¹ Andere Trockenmittel sind konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Ätzkali.

² Bei manchen Waagen geschieht dies durch Anblasen der einen Waageschale mittels eines Gummigebläses od. dgl.

auf den zuvor bestimmten Nullpunkt fällt. Sollte der Nullpunkt der Waage stark von der Mitte der Teilung abweichen, so benachrichtige man den Assistenten, ohne selbst eine Regulierung zu versuchen.

An Waagen mit Luftdämpfung klingen die Schwingungen so schnell ab, daß die Ruhelage des Zeigers auf der Teilung unmittelbar abgelesen werden kann. Derartige Waagen sind auch mit besonderen optischen Ablesevorrichtungen im Handel, die die Milligramme und deren Bruchteile auf einer durch eine Lupe zu beobachtenden Scala unmittelbar abzulesen gestatten. Durch diese Einrichtungen wird das Wägen sehr vereinfacht und verkürzt.

Bei der Wägung ist folgendes zu beachten:

a) Die zu wägende Substanz wird nie unmittelbar auf die Waageschale gebracht, sondern in einem geeigneten Gefäß abgewogen. Meist empfiehlt es sich, sie in einem langen, dünnwandigen, unten zugeschmolzenen Glasröhrchen (Wägeröhrchen) zu wägen, aus dem Röhrchen dann eine passende Menge in das Gefäß zu schütten, in welchem das Material verarbeitet, gelöst usw. werden soll, und das Röhrchen „zurückzuwägen“.

b) Das Auflegen und Abnehmen der abzuwägenden Gegenstände und der Gewichte, das Verschieben des Reiters darf nur bei arretierter Waage und mit einer Pinzette erfolgen. Man benutzt hierfür die seitlichen Türen. Hochziehen des vorderen Schiebefensters führt zu Fehlern durch Erschütterung der Waage und durch die Atemfeuchtigkeit. Man arretiert die Waage, wenn der Zeiger sich dem Nullpunkt nähert, um sie nicht unnötig zu erschüttern.

c) Bei der endgültigen Wägung ist der Schutzkasten der Waage zu schließen, damit Störungen durch Luftströmungen ausgeschlossen werden.

d) Man schreibe sich die benutzten Gewichte zunächst nach den Lücken im Kästchen auf und prüfe die Zahl beim Abnehmen der Gewichte von der Waageschale.

e) Waage und Gewichte sind peinlich sauber zu halten; der Reiter ist nach Beendigung einer Wägung vom Waagebalken abzuheben.

f) Erwärmte Gegenstände müssen längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, ehe man sie wägt; man stellt sie am zweckmäßigsten im Exsiccator neben die Waage, nachdem man sie erst an freier Luft etwas hat abkühlen lassen. Platingefäße dürfen nach $\frac{1}{2}$ Stunde, Glas- und Porzellanapparate nach einer Stunde gewogen werden. Fehlerhafte Ergebnisse beim zu frühen Wägen erhitzter Gegenstände können dadurch entstehen, daß die „Wasserhaut“ auf ihrer Oberfläche noch nicht wiederhergestellt

ist, aber auch durch die im Waagekasten hervorgerufenen Luftströmungen, gelegentlich auch durch elektrische Ladungen.

Bei genaueren Wägungen hat man den Einfluß des Auftriebes, welchen alle Körper in der Luft erfahren, durch Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum auszuschalten. Die Größe dieses Auftriebes hängt von der Dichte und daher von Druck, Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre ab. Der Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes ist klein, derjenige des Druckes (Barometerstand) und der Temperatur etwas größer. Es ändert sich beispielsweise der Auftrieb für ein Liter bei einer Barometerschwankung von 10 mm (15°) um etwa 14 mg, bei einer Temperaturänderung von 5° (760 mm) um etwa 20 mg. Ausführliches über diese Fehlerquellen findet man in den ersten Abschnitten von Band 3 des Stählerschen „Handbuches der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie“. Der Inhalt luftgefüllter Apparate muß bei der Wägung mit der Außenluft in Verbindung stehen (warum?).

Die durch Ungleicharmigkeit der Waage verursachten Fehler vermeidet man durch doppelte Wägung (?) oder durch Substitution (?). Für die gewöhnliche Analyse sind diese Maßnahmen entbehrlich.

Zum Abmessen von Flüssigkeiten dienen sog. Meßgefäße, von denen Meßkolben, Pipetten und Büretten am gebräuchlichsten sind.

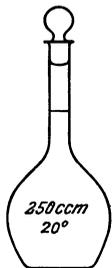


Abb. 4. Meßkolben.

Die Meßkolben (Abb. 4) sind Stehkolben mit langem Hals und eingeschliffenem Stopfen. Füllt man bei Zimmertemperatur in den Kolben so viel Flüssigkeit, daß der untere Rand des Meniscus gerade die am Kolbenhals angebrachte Marke berührt, so hat die Flüssigkeit das auf dem Kolben angegebene Volum. Wie alle Meßgefäße sollen Meßkolben nicht stark erhitzt werden, weil sich ihr Volum dadurch dauernd verändern kann.

Manche Meßkolben tragen zwei Marken; die obere ist „auf Ausguß“ berechnet, d. h. füllt man den Kolben bis zu ihr und gießt den Inhalt aus, so hat die ausgeflossene Menge das angegebene Volum.

Die Pipetten (zum Unterschied von Meßpipetten auch Vollpipetten genannt) (Abb. 5) dienen zur Entnahme einer bestimmten Flüssigkeitsmenge aus einem größeren Vorrat. Man füllt sie durch Ansaugen bis zu der am oberen Rohr angebrachten Marke, verschließt die obere Öffnung mit dem Finger und entleert sie in ein anderes Gefäß durch Lüften dieser Öffnung. Das Entleeren darf nicht zu schnell erfolgen; es soll z. B. bei 10 (100) ccm

Pipetteninhalt mindestens 20 (60) Sekunden dauern. Bei „auf Ausfluß“ geeichten Pipetten wartet man noch 15 Sekunden, nachdem die Flüssigkeit ausgelaufen ist, und streicht die Spitze an der Wandung des Gefäßes ab, ohne in die Pipette hineinzublasen. Pipetten mit zwei Marken (sie haben den Vorteil, daß eine zerbrochene Spitze erneuert werden kann) werden bis zur unteren Marke entleert.

Die Büretten (Abb. 6) sind lange, in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte Röhren von meist 50 ccm Inhalt, welche unten durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn oder einen Schriffhahn zu verschließen sind. Man kann ihnen beliebige Volume von bekannter Größe entnehmen.

Die Eichung der Meßgefäße geschieht jetzt allgemein nach dem wahren Liter, d. h. dem Volum eines Kilogramms Wasser von 4° bei Wägung im luftleeren Raum (oder 998,1 g Wasser von 15° bei Wägung in Luft von ebenfalls 15° und 760 mm Druck). Das so definierte Liter stimmt fast genau mit dem Kubikdezimeter überein; es übertrifft dieses nach den neuesten Messungen nur um 0,028 ccm. Definition des Meters und Kilogramms? Einzelheiten über die Eichung der Meßgefäße folgen später (S. 36).



Abb. 5. Pipette.

Auflösen, Umfüllen. Wie beim qualitativen Analysieren besteht auch beim quantitativen die erste Aufgabe meist darin, die Analysensubstanz in Lösung zu bringen. Dabei findet nur destilliertes Wasser Anwendung. Alle Reagentienlösungen müssen völlig klar sein oder vor dem Gebrauch filtriert werden.

Das Lösen erfolgt in dem Gefäß, in welchem die Lösung weiter verarbeitet werden soll, also z. B. in einem Becherglas, wenn man etwas durch ein Reagens ausfällen will, in einer Schale, wenn die Lösung zunächst eingedampft werden muß. Entwickelt sich beim Auflösen ein Gas, wie z. B. beim Zersetzen von Carbonaten durch Säuren, so vermeidet man die durch Spritzen eintretenden Verluste, indem man das Gefäß mit einem später abzuspülenden Uhrglas bedeckt.

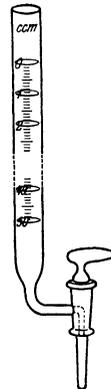


Abb. 6. Bürette.

Schwer angreifbare Stoffe werden durch Erhitzen mit geeigneten Lösungsmitteln in zugeschmolzenen Röhren oder durch Schmelzen mit trockenem Kalium-Natrium-Carbonat u. dgl. „aufgeschlossen“.

Hat man Lösungen aus einem Gefäß auszugießen, so fettet man dessen Rand außen leicht ein (es genügt dazu der im Haar gefettete Finger) und läßt die Flüssigkeit an einem Glasstab entlang gegen die Wandung des Filters, Glases usw. laufen. Bei Bechergläsern mit Ausguß leistet hierbei ein passend gebogener, mit zwei dünnen Gummibändern befestigter Glasstab (Abb. 7) gute Dienste. Sollen heiße oder alkoholische Lösungen umgefüllt werden, so unterbleibt das Einfetten.

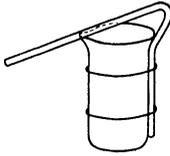


Abb. 7. Vorrichtung zum Ausgießen aus Bechergläsern.

Beim Eingießen in Gefäße mit enger Öffnung, z. B. in Meßkolben, benutze man immer Trichter.

Eindampfen. Eindampfen von Lösungen und Auskochen von Gasen aus Flüssigkeiten muß mit großer Vorsicht geschehen, wenn dabei Verluste durch Verspritzen vermieden werden sollen.

Das Einengen von Lösungen geschieht in der Regel nicht durch wallendes Kochen, sondern durch ruhiges Verdampfen bei Temperaturen unter dem Siedepunkt, am zweckmäßigsten auf dem Wasserbad oder Dampfbad. Dabei gibt die Lösung Dampf an die Atmosphäre ab; die Verdunstung erfolgt um so schneller, mit je mehr Luft die Flüssigkeitsoberfläche in Berührung kommt. Das Eindampfen wird daher fast stets in Schalen vorgenommen. Bestehen die Ringe des Wasserbades nicht aus Porzellan, sondern aus Metall, so umwickelt man sie mit Filtrierpapierstreifen, um eine äußere Beschmutzung der Schalen zu verhindern. Der Schaleninhalt ist vor Verunreinigungen und Staub zu schützen. Geeignet ist dafür ein in einiger Höhe (etwa 25 cm) über der Schale befestigter, mit Filtrierpapier überspannter Holzspanring (Abb. 8); er hat vor Glasrichtern, Uhrgläsern u. dgl. den Vorzug, daß sich an

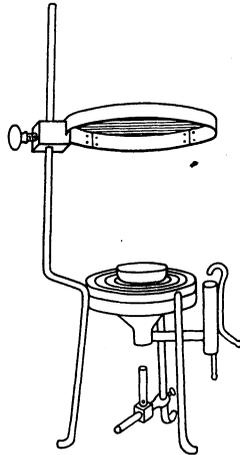


Abb. 8. Wasserbad mit Schutzdach.

ihm keine Feuchtigkeit niederschlägt, welche herabtropfen könnte. Man kann sich auch behelfen, indem man auf ein entsprechend geformtes Glasstabgestell ein Blatt Filtrierpapier legt. Ohne Wasserbad läßt sich das Eindampfen in Schalen vornehmen, wenn man eine leuchtende, durch den Schornstein gegen Luftzug geschützte Flamme in genügendem Abstand unter der Schale

anbringt und sie so klein stellt, daß keine Blasenbildung erfolgt.

Man beachte, daß alle der Luft ausgesetzten Flüssigkeiten, insbesondere aber CO_2 -haltige, wie sie z. B. durch Ansäuern alkalischer Lösungen entstehen, beim Erwärmen Gasblasen aufsteigen lassen. Solange dies der Fall ist, sind die Schalen mit Uhrgläsern zu bedecken, welche später vorsichtig mit Wasser abgespritzt werden müssen. Besondere Aufmerksamkeit ist auch am Platz, wenn der Schaleninhalt vollständig zur Trockene eingedampft werden soll. Dem „Hochkriechen“ des Rückstandes an der Schalenwandung beugt man vor, indem man die Schale nur so weit in das Wasserbad hineinsetzt, daß lediglich ihr Boden vom Dampf getroffen wird und die kälter bleibenden Wandungen durch sich niederschlagende Feuchtigkeit dauernd abgespült werden. Manchmal hilft auch das Gegenteil: stärkeres Erwärmen des Schalenrandes.

Beim Verdampfen schwer flüchtiger Stoffe (z. B. von Schwefelsäure, Ammoniumsalzen) steigere man die Hitze so allmählich, daß keine Verluste eintreten. Zum Abrauchen von Schwefelsäure benutzt man mit Vorteil langgestreckte Platin- oder Quarztiegel (sog. Fingertiegel [siehe Abb. 19, S. 19]), welche man schräg stellt und vorsichtig vom Rand her erhitzt. Gute Dienste können hierbei mit „Pilzaufsatz“ versehene Brenner, die viele kleine Flämmchen liefern, oder auch für diesen Zweck konstruierte ofenartige Vorrichtungen leisten, z. B. der sog. Finkenturm (Abb. 9), ein eiserner Schornstein mit Ausparungen zum Einschieben von einigen Drahtnetzen. Indem man deren Zahl vermehrt oder vermindert, kann man die Heizwirkung des Brenners regeln.

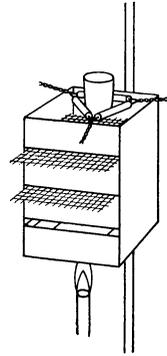
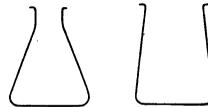


Abb. 9. Finkenturm.

Das Fälln von Niederschlägen, welche später abfiltriert werden sollen, nimmt man in Gefäßen vor, deren Inneres leicht zugänglich ist, also in Bechergläsern, Erlenmeyerkolben und Philippsbechern (Abb. 10; ihre schrägen Seitenwände erschweren das Ansetzen der Niederschläge) oder in Schalen.

Abb. 10.
Erlenmeyerkolben.
Philippsbecher.

Beim Ausfällen sind die Vorschriften über die Temperatur, über die Konzentration der zu behandelnden und der Reagenslösung, über die Zeit, welche der Niederschlag bis zum Filtrieren stehen

soll, usw. aufs genaueste zu befolgen. Hat man weiße Niederschläge in Porzellanschalen zu fällen, so benutzt man zweckmäßig dunkelglasierte Schalen.

Je schneller sich ein Niederschlag absetzt, um so besser kann er durch Dekantieren ausgewaschen werden. Längeres Erwärmen unter der Mutterlauge begünstigt die Bildung größerer Krystalle bei krystallisierenden, das Zusammenballen bei amorphen Niederschlägen. Letzteres erreicht man bei vielen Fällungen auch bei Zimmertemperatur durch kräftiges Rühren.

Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, überzeuge man sich von der Vollständigkeit der Fällung durch Zugeben einer weiteren Menge des Fällungsreagens.

Soll ein Gas, z. B. H_2S , zur Ausfällung dienen, so benutze man zum Einleiten des Gases ein am Ende zu einer engen Öffnung ausgezogenes Glasrohr, welches man in die Lösung einführt und später aus ihr herauszieht, während es vom Gas durchströmt wird. So vermeidet man, daß sich ein Teil des Niederschlages im Rohrrinnern ansetzt.

Man versäume nicht, nötigenfalls die benutzten Reagentien auf ihre Reinheit und, wo es darauf ankommt (z. B. bei Schwefelsäure, Schwefel, Ammoniumsalzen), auf ihre vollständige Flüchtigkeit zu prüfen. Zu solchen Proben verwendet man nicht zu kleine Mengen. Auch der Reinheit des destillierten Wassers schenke man dauernde Aufmerksamkeit.

Filtrieren und Auswaschen der Niederschläge. Gefällte Substanzen filtriert man auf Papierfiltern oder in Filtertiegeln ab. Das Auswaschen der Niederschläge ist die schwierigste analytische Operation, die Geduld verlangt und deren nachlässige Ausführung die meisten Analysenfehler verschuldet. Nur wenn alle Teilchen eines Niederschlages wiederholt und längere Zeit mit der Waschflüssigkeit in Berührung kommen, kann die Entfernung der Mutterlauge, der adsorbierten Stoffe, die Zersetzung basischer Salze (bei manchen Hydroxydniederschlägen) gelingen. Das beste Verfahren ist das Auswaschen durch Dekantieren. Man läßt den Niederschlag sich absetzen, gießt die überstehende Mutterlauge möglichst vollständig durch das Filter, fügt zu dem Niederschlag eine größere Menge Waschflüssigkeit, rührt sie einige Zeit gründlich um und filtriert sie ab, nachdem sie sich wieder geklärt hat. Das Dekantieren wird noch zwei- oder dreimal wiederholt. Bei schleimigen Niederschlägen kann man sich das Filtrieren und Auswaschen erleichtern, indem man die Fällungsflüssigkeit mit feinverteiltem Filtrierpapier durchsetzt (Verrühren eines zerkleinerten

quantitativen Filters oder einer der käuflichen Tabletten aus Filtrierpapierstoff). Manchmal hilft auch das Mitfällen eines gut filtrierbaren, später leicht zu entfernenden Niederschlages, z. B. von Quecksilbersulfid, das sich nachher wegsublimieren läßt. Hat man es mit einem Niederschlag zu tun, welcher dazu neigt, gegen Ende des Auswaschens durch das Filter zu gehen, so ersetzt man das zum Auffangen der Flüssigkeit dienende Gefäß rechtzeitig durch ein anderes, um nicht beim Durchlaufen von Substanzteilchen noch einmal die ganze Flüssigkeitsmenge filtrieren zu müssen. Dann bringt man den Niederschlag quantitativ auf das Filter, indem man dessen Hauptmenge mit der Spritzflasche (Abb. 14) aus dem waagrecht gehaltenen Gefäß an einem Glasstab entlang herauspült, fest haftende Reste mit Hilfe einer Federfahne oder einer über einen Glasstabgezogenen Gummifahne (Abb. 11) entfernt. Wenn der Niederschlag später samt dem Filter gegläht werden soll, nimmt man die am Gefäß sitzenden Reste am besten mit aschefreiem Filtrierpapier auf, welches um das Ende eines Glasstabes gewickelt wird und durch eine Drahtschlinge oder eine Hülse aus Glasrohr festgehalten werden kann. Das Papier mit den Resten des Niederschlages gibt man zur Hauptmenge im Filter.

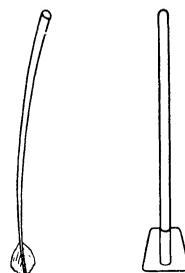


Abb. 11.
Federfahne. Gummifahne.

Man benutzt beim quantitativen Analysieren sog. aschefreie (mit HCl und HF ausgewaschene) feinporige Filter von 7 und 9 cm, seltener von 11 cm Durchmesser¹. Im Handel befinden sich Filtrierpapiere verschiedener Dichtigkeit². Es gibt auch schwarze Filter, die sich für das Abfiltrieren heller, später auf dem Filter zu lösender Niederschläge eignen. Das Filter, dessen Größe nach der Menge des Niederschlages, nicht der Flüssigkeit zu bemessen ist, darf höchstens zur Hälfte vom Niederschlag angefüllt werden. Das zweimal gefaltete, rechtwinklige Filter soll in der Regel dem Trichter vollständig anliegen und etwa 1 cm vom Trichterrand entfernt bleiben³. Gute Trichter erleichtern das Aus-

¹ Hier stellt man sich, um nicht verschiedene Sorten Filter vorrätig halten zu müssen, die kleineren durch Beschneiden der größeren her.

² Höchst feinporig sind die „Ultra“- oder „Membran-Filter“ (Kollodiumfilter).

³ Geübte Analytiker falten das Filter ein wenig stumpfwinklig. Es berührt dann nur mit seinem Randteil den Trichter und schwebt im übrigen in dieser frei. Dadurch läuft die Flüssigkeit etwas schneller durch das

waschen der Niederschläge außerordentlich. Sie müssen gleichmäßig konisch mit einem Winkel von 60° gestaltet sein. Ihr Fallrohr sei nur etwa 3 mm weit, damit es sich leicht mit einer Flüssigkeitssäule füllt, die saugend wirkt und die Filtriergeschwindigkeit erhöht. Abb. 12 zeigt zwei Trichter in einem der in verschiedener Ausführung gebräuchlichen Filtriergestelle¹.

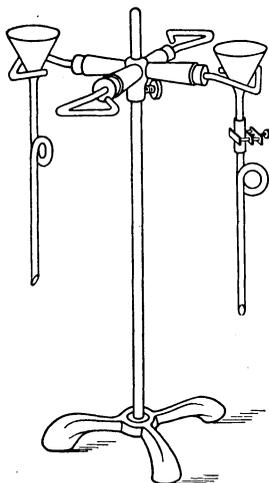


Abb. 12. Filtriergestell mit Trichtern.

Die Schleife des Rohres bewirkt, daß sich dieses leichter mit Flüssigkeit füllt. Bei dem einen Trichter ist das Fallrohr in zwei durch ein Stückchen Capillarschlauch mit Klemmschraube verbundene Teile zerschnitten. Diese Anordnung ist von Vorteil, wenn der Niederschlag auf dem Filter wieder aufgelöst werden soll. Einige im unteren Drittel des Trichters auf das Rohr zulaufende feine Rillen erhöhen die Filtriergeschwindigkeit. Sie lassen sich durch Ätzen mit Flußsäure leicht anbringen.

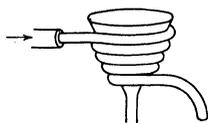


Abb. 13. Dampftrichter.

Wenn es die Löslichkeitsverhältnisse des Niederschlages gestatten, verwendet man zum Auswaschen heißes Wasser;

es wäscht wegen seiner bedeutenderen Lösungsfähigkeit gründlicher aus und läuft schneller durch das Filter als kaltes. Um die Abkühlung im Trichter zu verhindern, kann man diesen mit 4–5 mm starkem Bleirohr (Abb. 13) umgeben, durch welches man Wasserdampf strömen läßt.

Das vollständige Auswaschen des Niederschlages geschieht auf dem Filter. Man gibt neue Waschflüssigkeit erst auf, sobald die alte abgelaufen ist. Nur bei schleimigen Substanzen, die leicht Risse bekommen, warte man nicht so lange (?). Man vergesse nicht, daß nicht nur der Niederschlag, sondern auch das Filter auszuwaschen ist. Am besten läßt man das Washwasser tropfenweise auf den Filterrand fließen, dessen mehrfach liegende Teile stärker bedenkend. Eine

Filter und durchdringt den auszuwaschenden Niederschlag gleichmäßiger. Es wird auch empfohlen, die wirksame Filterfläche zu vergrößern, indem man die Tasche, welche sich am Filter dort bildet, wo die drei Schichten Papier übereinander liegen, in den Innenraum des Filters hineinbiegt.

¹ Das verschiebbare Kreuz des Filtriergestelles trägt in Korken vier zur Aufnahme der Trichter dienende, nicht ganz geschlossene Dreiecke aus Glasstab.

Spritzflasche von der in Abb. 14 wiedergegebenen Form leistet dabei gute Dienste; ihr langes Ablaufrohr (lichte Weite 3—4 mm; auch ein etwa 2 mm weites, starkwandiges Capillarrohr ist sehr geeignet) ist, sobald sie schräg gehalten wird, als Heber zu benutzen und macht das fortgesetzte Blasen entbehrlich. Wenn man es am vorderen Ende in der Bunsenflamme bis auf eine $\frac{1}{2}$ mm weite Öffnung zusammenfallen läßt, so tropft das in ihm zurückbleibende Wasser nach dem Gebrauch der Spritzflasche nicht ab, wie es bei einem zur Spitze ausgezogenen Rohr der Fall ist. Beim Auswaschen mit heißem oder schwefelwasserstoffhaltigem Wasser u. dgl. ist es zweckmäßig, sich durch Anbringen eines Bunsenventils¹ (Abb. 14b) am Mundstück der Spritzflasche gegen das Zurücktreten der Dämpfe zu schützen. Ehe man mit dem Auswaschen aufhört, prüft man auf die Vollständigkeit des Auswaschens durch ein geeignetes Reagens oder durch Eindampfen einiger Kubikzentimeter der Waschflüssigkeit.

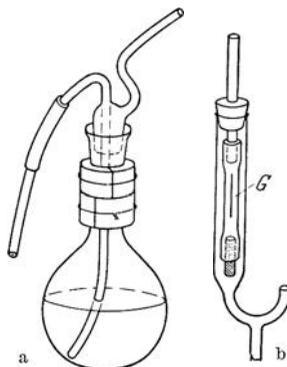


Abb. 14. a Spritzflasche,
 b Bunsenventil.

Manche Niederschläge neigen zur Bildung kolloider Lösungen. Durch Zusatz von Elektrolyten, z. B. Säuren, können sie wieder „ausgeflockt“ werden. Es ist eine häufige Erscheinung, daß solche Stoffe, sobald die schützende elektrolythaltige Mutterlauge durch Auswaschen entfernt ist, als kolloide Lösung durchs Filter gehen, um im elektrolythaltigen Filtrat wieder auszufallen. Der weniger sorgfältige Beobachter meint dann, „der Niederschlag sei durchs Filter gegangen“. Versetzen des Waschwassers mit geeigneten, später durch Trocknen oder Glühen zu beseitigenden Elektrolyten verhindert die Erscheinung.

Soll ein Niederschlag vor der Wägung bei Temperaturen getrocknet werden, welche zur Zerstörung der Filtersubstanz nicht ausreichen, oder würde er beim Verbrennen des Filters durch Reduktion dauernd verändert werden, so sammelt und wäscht man ihn in einem Filtertiegel. Abb. 15 zeigt einen Porzellanfiltertiegel, bei dem die filtrierende Schicht aus porösem Porzellan besteht. Im Handel sind derartige Geräte mit verschiedener Porengröße und Filtriergeschwindigkeit.

¹ Wesentlicher Teil: mit Schlitz versehener Gummischlauch (*G* in Abbildung 14b; etwa 4 cm lang), der Gas aus-, aber nicht eintreten läßt.

Zum Gebrauch dieser Filtriervorrichtungen bedarf es einer Saugvorrichtung (Wasserstrahlluftpumpe, Vakuumleitung od. dgl.). Auf einer 750 ccm-Saugflasche befestigt man (Abb. 16) mit einem Gummistopfen einen sog. Vorstoß; über dessen Öffnung zieht man ein kurzes Stück weiten, dünnwandigen Schlauch und stülpt es zur Hälfte nach innen ein. Der Vorstoß ist so weit zu wählen, daß der Tiegel beim Ansaugen zu $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ darin sitzt und der Tiegelboden mindestens $\frac{1}{2}$ cm unter dem Gummiring hervorsieht.

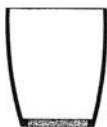


Abb. 15.
Filtertiegel.

In den zum Vakuum führenden Schlauch schaltet man ein T-Stück mit einem Hahn oder einem durch eine Klemmschraube verschließbaren Schlauchstück ein, um die Saugwirkung nach Bedarf regeln und ganz unterbrechen zu können. Empfehlenswert ist die Benutzung eines Manometers.

Der Filtertiegel ist entsprechend den später bei der Analyse herrschenden Verhältnissen vorzubereiten, mit der betreffenden Waschflüssigkeit auszuwaschen und in derselben Art bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Das Trocknen läßt sich durch Nachwaschen mit reinem Alkohol oder Aceton beschleunigen.

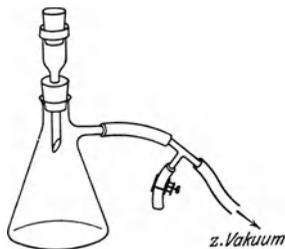


Abb. 16. Saugflasche mit Filtertiegel.

Bevor man den Tiegel in den Trockenschrank bringt, säubert man ihn äußerlich mit einem nichtfasernden Tuch: Im Trockenschrank legt man ihn seitlich auf ein Uhrglas oder flaches Porzellschälchen (nicht Papier!). Jeder Filtertiegel ist vor stärkerem Erhitzen völlig zu trocknen und langsam anzuwärmen. Bei Temperaturen bis etwa 300° bedient man sich dabei des Aluminiumblockes (vgl. S. 18), beim Erhitzen bis auf dunkle Rotglut eines

Nickel-Schutztiegels, in dessen Öffnung man einen dem Durchmesser des Filtertiegels entsprechenden Asbestring angebracht hat¹, bei noch stärkerer Hitze des den Tiegel beigegebenen „Glüschälchens“. Allmähliches und gleichmäßiges Anheizen ermöglicht am besten ein elektrischer Tiegelofen (mit Vorschaltwiderstand), der Temperaturen bis etwa 1100° zu erreichen gestattet.

¹ Diesen Asbestring stellt man sich aus angefeuchteter Asbestpappe her; man legt sie um den Filtertiegel herum und drückt diesen mit dem Ring so weit in den Schutztiegel hinein, daß zwischen den beiden Tiegelböden ein Abstand von einigen Millimetern bleibt. In dieser Anordnung wird das Ganze zunächst bei etwa 100° getrocknet. Dann entfernt man den Filtertiegel und glüht den Schutztiegel mit dem Asbestring vor dem ersten Gebrauch aus.

Wenn man einen Niederschlag abfiltriert, achte man besonders auf die Sauberkeit der Saugflasche, damit man anfangs trüb durchgehende Flüssigkeit nochmals durch den Tiegel laufen lassen kann. Im übrigen gilt für das Filtrieren und Auswaschen das oben Gesagte. Der Niederschlag soll während des Auswaschens dauernd locker und feucht gehalten und erst zum Schluß durch starkes Saugen möglichst von Waschflüssigkeit befreit werden.

Hat man mehrere gleichartige Bestimmungen hintereinander zu machen, so kann man die neuen Niederschläge zu den alten, gewogenen filtrieren, ohne den Tiegel jedesmal zu reinigen. Meist empfiehlt sich des besseren Auswaschens wegen, die Hauptmenge der Substanz vorher auszuschütten.

Die sog. Neubauer-Tiegel bestehen aus Platin und tragen auf einem Siebboden eine dauernd zu benutzende poröse Filterschicht aus Platinmohr. Diese muß mit Vorsicht behandelt werden, wenn sie wirksam bleiben soll¹. Der besondere Vorteil dieser Tiegel besteht, wie bei allen Platingeräten, in der Möglichkeit schnelleren Erhitzens und Wägens.

Trocknen und Glühen der Niederschläge. Die bei der Analyse erhaltenen zu wägenden Stoffe sind stets bis zu konstantem Gewicht zu trocknen oder zu glühen. Die Temperatur, auf welche erwärmt werden muß, ist bei den einzelnen Stoffen sehr verschieden. Das Gefäß, in welchem dies geschieht, muß vor der Leerwägung auf dieselbe Temperatur erhitzt werden.

Zum Erhitzen auf etwa 100° dient der Dampftrockenschrank; der Mantelraum zwischen seinen doppelten Wänden wird von Wasserdampf durchströmt. Weniger gleichmäßig ist die Wärme im Lufttrockenschrank, einem vorn mit einer Tür, oben mit einigen Öffnungen versehenen Kasten aus Aluminium- oder Kupferblech, der durch einen darunterstehenden Brenner auf die gewünschte Temperatur gebracht wird². Die zu trocknende Substanz stellt man auf einen im Kasten befindlichen Metall- oder Porzellan-einsatz, niemals unmittelbar auf den Boden des Schrankes. Die Temperatur zeigt ein von oben in den Kasten eingeführtes Thermometer an, dessen Kugel sich neben dem betreffenden Gegenstand befinden muß. Nasse Gefäße, welche im Trockenschrank von Feuchtigkeit befreit werden sollen, sind mit der Mündung nach oben aufzustellen, da feuchte Luft leichter ist als trockene.

¹ Reinigung der Platin-Filterschicht: O. D. Swett: Journ. of the Americ. Chem. Soc. **31**, 928 (1909) oder Chem. Zentralbl. 1909 II, 1691.

² Gleichmäßigere Temperaturen erzielt man in elektrisch geheizten Luftbädern.

Gleichmäßige höhere Temperaturen erreicht man im Aluminiumheizblock (Abb. 17 zeigt ihn im Durchschnitt), einem zylindrischen Aluminiumklotz von 8,5 cm Durchmesser und 9 cm Höhe mit einer großen, 5 cm weiten, 7 cm tiefen, zur Aufnahme der Tiegel usw. bestimmten Ausbohrung und zwei kleineren Löchern. In eines von diesen, welches die Wand durchsetzt, ist ein zur Verringerung der Wärmeleitung durch ein Stück Vulkanfaser unterbrochenes Kupferrohr eingeschraubt, das zum Einleiten von CO_2 od. dgl. dient, wenn das Trocknen einer Substanz bei Luftausschluß erfolgen muß; in das zweite kommt das Thermometer. Die obere Öffnung des Blockes, dessen Befestigung an einem Stativ mittels einer in der Zeichnung nicht sichtbaren Eisenstange erfolgt, wird mit zwei Uhrgläsern bedeckt. Zum Heizen dient eine Bunsenflamme, welche die große Aluminiummasse durch und durch gleichmäßig erwärmt. Die Abkühlung läßt sich mit Wasser beschleunigen.

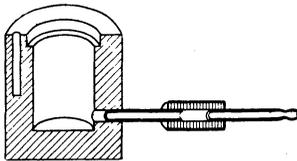


Abb. 17. Aluminiumheizblock.

Höhere Temperaturen als mit dem einfachen Bunsenbrenner erzielt man mit dem Mekerbrenner und dem Gebläse. Beim Erhitzen von Platingegenständen beachte man das Seite 4 Gesagte. In die Flamme des Mekerbrenners dürfen die Tiegel bis dicht an die Brenneröffnung, nämlich bis an die

Spitzen der über dem Sieb sichtbaren, hellblau leuchtenden Kegeln, hineingesenkt werden. Porzellangefäße sind vorsichtig, zunächst mit kleiner oder leuchtender Flamme, anzuheizen. Die Flamme des Bunsenbrenners schütze man durch den zum Brenner gehörenden Schornstein vor Luftzug.

Tiegel und Schalen, welche geglüht werden sollen, stellt man auf Ton- oder Quarzdreiecke. Diese legt man auf Ringe, deren Höhe durch Verschieben am Stativ geregelt werden kann. Die gewöhnlichen Dreifüße sind für diesen Zweck meist zu niedrig. Die Glut des erhitzten Gegenstandes bietet einen Maßstab für die Temperatur (dunkle Rotglut = etwa 700° , helle Rotglut = 900 bis 1000°). In einem offenen Tiegel nehmen nur die der Wand anliegenden Substanzteile annähernd die Tiegeltemperatur an; der Rest bleibt wegen des durch Strahlung verursachten Wärmeverlustes erheblich kälter. Um alles gleichmäßig zu erhitzen, verschließt man den Tiegel mit dem Deckel, den man zeitweise abnimmt, wenn der Tiegelinhalt reichlich mit Luft in Berührung kommen soll. Will man reduzierende Flammengase ausschließen, so legt man den Tiegel schräg auf das Dreieck und richtet die Flamme nur gegen den Tiegelboden. Man denke daran, daß glühendes

Platin für manche reduzierenden Gase, besonders Wasserstoff, durchlässig ist. Durch Anwendung kleiner Essen aus Ton u. dgl. läßt sich der Wärmeverlust verringern und die Heizwirkung der Brenner erhöhen.

Soll ein Filter mit Niederschlag, getrocknet oder noch feucht, verascht werden, so faltet man es, nachdem es mit der Pinzette aus dem Trichter genommen ist, zusammen und bringt es in einen Tiegel, den man wieder schief stellt, aber vom Rand her allmählich erhitzt. Das Filter trocknet, verkohlt und verbrennt schließlich vollständig. Die Wärme wird dabei recht langsam gesteigert, damit die massenhaft entweichenden Gase nichts von der Analysesubstanz mitreißen. Bei größeren Niederschlagsmengen empfiehlt es sich, den Niederschlag auf dem Filter zu trocknen, von diesem zu entfernen, auf Glanzpapier aufzuheben und erst nach dem Veraschen des Filters unter Zuhilfenahme eines Pinsels in den Tiegel zu geben. Sieht man beim Herausnehmen des zu veraschenden Filters aus dem Trichter, daß an diesem Niederschlagsteilchen haften, so wischt man sie mit angefeuchtetem, aschefreien Filtrierpapier ab, welches man dann mit dem Filter zusammen verbrennt.

Die bei manchen Analysen sehr störende Reduktionswirkung der Flammengase ist dadurch zu vermindern, daß man den Tiegel in einer durchlocherten, etwas schräg stehenden Asbestscheibe befestigt. Ganz vermieden wird sie beim Gebrauch der elektrischen Tiegelöfen, die durch einen elektrisch erhitzten, in Schamotte u. dgl. gebetteten Metalldraht geheizt werden.

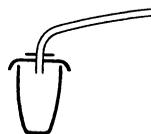


Abb. 18. Rosetiegel.

Der sog. Rosetiegel (Abb. 18) gestattet das Erhitzen einer Substanz in einem beliebigen Gas. Er besteht aus unglasiertem Porzellan. Sein Deckel trägt eine Öffnung, in welche ein zum Einleiten des Gases dienendes Porzellanrohr eingeführt wird. Das verwendete Gas muß gut getrocknet werden; geschieht dies durch Schwefelsäure, so schaltet man hinter der Waschflasche in die Schlauchleitung ein Röhrchen mit trockener Glaswolle ein, um die mitgerissenen Schwefelsäuretröpfchen zurückzuhalten.



Abb. 19. Fingertiegel.

Beim Eindampfen von Substanzen, welche leicht verspritzen oder Gase entwickeln, vermeidet man Verluste durch Benutzen sog. Fingertiegel, d. s. besonders hohe Tiegel (Abb. 19), welche man beim Gebrauch, solange die erwähnten Erscheinungen andauern, fast waagrecht stellt, so daß fortgeschleuderte Teilchen von den Tiegelwandungen abgefangen werden.

Berechnen der Analysenresultate. Alle bei einer Analyse benutzten Zahlen, Tiegelgewichte usw. und Berechnungen sind — und zwar die Gewichte sofort an der Waage — in ein Heft einzutragen, so daß sie später nachgeprüft werden können.

Die durch die quantitative Bestimmung ermittelte Menge eines Bestandteiles wird meist in Gewichtsprozenten der analysierten Substanz angegeben.

Beispiel: Aus a Gramm eines Chlorides seien bei der Analyse b Gramm Silberchlorid erhalten worden. b Gramm AgCl entsprechen $b \cdot \frac{(\text{Cl})}{(\text{AgCl})}$ Gramm Chlor, wenn die in Klammern gesetzten Symbole und Formeln hier wie im folgenden die Atom- und Molekulargewichte bezeichnen.

Zur Berechnung des Prozentgehaltes an Chlor, x , dient die Gleichung

$$\frac{x}{100} = \frac{b \cdot (\text{Cl})}{a \cdot (\text{AgCl})},$$

woraus

$$x = \% \text{Cl} = \frac{100 b}{a} \cdot \frac{(\text{Cl})}{(\text{AgCl})}$$

folgt.

Der Quotient $\frac{(\text{Cl})}{(\text{AgCl})}$ ist bei jeder durch Wägung von AgCl erfolgenden Chlorbestimmung zu benutzen. Entsprechende „Faktoren“ gelten für andere Analysen. Man findet sie ausgerechnet z. B. in den „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker usw.“ von Küster-Thiel, welche neben zahlreichen, dem Analytiker nützlichen Angaben und Tabellen auch eine fünfstellige Logarithmentafel enthalten und im Besitz jedes Analytikers sein müssen.

Alle komplizierteren analytischen Rechnungen sind mit Hilfe von Logarithmen durchzuführen, wofür sich in den genannten Rechentafeln beachtenswerte Vorschriften finden, auf welche hier verwiesen sei. Zur schnellen Überschlagsrechnung und zum Nachprüfen der auf andere Weise berechneten Zahlen empfiehlt sich die Benutzung eines Rechenschiebers, mit dessen Handhabung jeder Chemiker vertraut sein muß¹. Hat man viele Analysen derselben Art zu berechnen, so ist auch das graphische Verfahren zu empfehlen. Abb. 20 zeigt beispielsweise am Silberchlorid, wie sofort abzulesen ist, daß 120 mg AgCl 90 mg Ag oder 30 mg Cl entsprechen. In der Praxis trägt man die Linien in Millimeterpapier ein.

¹ Es gibt besonders für chemische Berechnungen eingerichtete Rechenschieber.

Die Bestandteile einfacher Salze u. dgl. gibt man im Resultat in Ionenform an; ein Wassergehalt wird gesondert angeführt; z. B. Cu, SO₄, H₂O beim Kupfervitriol. Bei komplizierteren, sauerstoffhaltigen Verbindungen, etwa den Polysilicaten, empfiehlt es sich oft, Metalloxyd, Säureanhydrid (also z. B. CaO, SiO₂) und Wasser zu berechnen.

Das Resultat soll mit so viel Ziffern angeführt werden, daß die letzte Stelle unsicher ist, d. h. bei gewöhnlichen quantitativen Analysen auf zehntel, höchstens hundertstel Prozent. Man überlege bei den einzelnen Bestimmungen, welchen Einfluß die stets

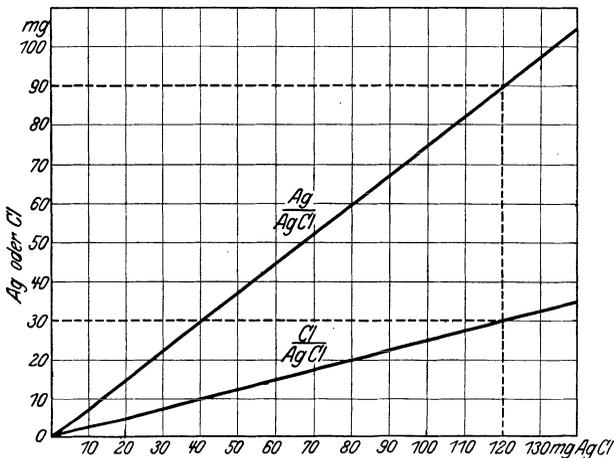


Abb. 20. Graphische Analysenauswertung.

möglichen Wägefeler von einigen zehnteln Milligrammen auf die Berechnung der Prozentzahlen ausüben¹.

Man vergesse die notwendige Umrechnung nicht, wenn man für die Analyse nur einen Teil der ganzen vorhandenen Substanz oder Lösung verwendete.

Als endgültiges Resultat betrachte man das Mittel aus den Zahlen der beiden gleichzeitig ohne erkennbaren Fehler ausgeführten Analysen. Zeigen diese größere Abweichungen voneinander, so ist die Bestimmung noch einmal zu wiederholen.

Eine etwas umständlichere Rechnung erfordert die **indirekte Analyse**, deren Wesen an einem Beispiel erläutert werden soll. Eine

¹ Bei den meisten analytischen Bestimmungen treten die Wägefeler hinter den durch die Mängel der Verfahren bedingten Fehlern zurück.

zu analysierende Substanz bestehe aus einem Gemisch von Kaliumchlorid und Natriumchlorid. Man kann die Mengen beider Stoffe ermitteln, ohne die ziemlich schwierige Trennung vornehmen zu müssen. Man bestimmt z. B. zunächst die Summe der Chloride, führt dann das gesamte Chlor in Silberchlorid über und wägt dieses. Offenbar läßt sich aus den so erhaltenen Zahlen das Verhältnis des Natriums zum Kalium in der ursprünglichen Substanz berechnen. Denn ein gewisses Gewicht Natriumchlorid gibt eine andere, größere Menge Silberchlorid als das gleiche Gewicht Kaliumchlorid. Jeder Mischung entspricht eine bestimmte Menge Silberchlorid. Rechnerisch stellen sich die Verhältnisse so dar, daß die Versuchszahlen zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten liefern.

Das unbekannte Gewicht des Natriumchlorides in dem Gemenge sei mit x , dasjenige des Kaliumchlorides mit y bezeichnet; AgCl_x und AgCl_y bedeuten die Gewichtsmengen Silberchlorid, welche aus x und y entstehen.

Man kennt aus dem Versuch die Summen

$$x + y = a \quad 1)$$

$$\text{und } \text{AgCl}_x + \text{AgCl}_y = b. \quad 2)$$

Zwischen x und AgCl_x , sowie y und AgCl_y gelten die Beziehungen

$$\text{AgCl}_x = x \frac{(\text{AgCl})}{(\text{NaCl})} \quad 3)$$

$$\text{und } \text{AgCl}_y = y \frac{(\text{AgCl})}{(\text{KCl})}, \quad 4)$$

wo die eingeklammerten Formeln wieder die Molekulargewichte ausdrücken.

Nach Einsetzen von 3) und 4) nimmt Gleichung 2) folgende Form an:

$$x \frac{(\text{AgCl})}{(\text{NaCl})} + y \frac{(\text{AgCl})}{(\text{KCl})} = b. \quad 5)$$

$$\text{Nach 1) ist} \quad y = a - x \quad 6)$$

und daher, wie die Kombination von 5) und 6) ergibt,

$$x \frac{(\text{AgCl})}{(\text{NaCl})} + a \frac{(\text{AgCl})}{(\text{KCl})} - x \frac{(\text{AgCl})}{(\text{KCl})} = b;$$

also ist

$$x = \frac{b - a \frac{(\text{AgCl})}{(\text{KCl})}}{\frac{(\text{AgCl})}{(\text{NaCl})} - \frac{(\text{AgCl})}{(\text{KCl})}}$$

und somit zu berechnen.

Der Wert von y folgt aus Gleichung 6).

Durch Benutzung von „Faktoren“ läßt sich auch diese Rechnung vereinfachen (vgl. die Rechentafeln). Empfehlenswert ist hier die Anwendung der Nomographie; nachlesen: R. Weinland, „Anleitung für das Praktikum in der Gewichtsanalyse“, 3. Auflage (1925), S. 55–57, und O. Liesche, „Chemische Fabrik“ **1**, 161 bis 164 (1928).

Es gibt noch viele andere gelegentlich mit Vorteil anzuwendende indirekte gewichtsanalytische Verfahren, die stets darauf beruhen, daß ein Substanzgemisch einer chemischen Umwandlung unterworfen wird, bei welcher die Bestandteile verschiedene Gewichtsänderungen erleiden. Offenbar ist das Verfahren um so genauer, je größer die Verschiedenheit der Gewichtsänderung für die einzelnen Bestandteile ist.

Auch bei der Maßanalyse und physikalischen Analyse sind indirekte Verfahren möglich.

Die indirekte Analyse führt nur bei reinen Stoffen und bei sehr sorgfältigem Arbeiten zu guten Ergebnissen, da die Rechnung durch kleine Abweichungen in den Versuchszahlen meist stark beeinflußt wird.

Literatur über anorganisch-quantitative Analyse. Die folgende Zusammenstellung bekannter Werke über quantitative Analyse macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die in diesem „Praktikum“ zitierten Bücher sind mit * gekennzeichnet.

A. Lehrbücher allgemeinen Inhaltes und über Gewichtsanalyse:

Dem Studierenden seien *Hahn, „Leitfaden der quantitativen Analyse“ (1922, 6 RM.¹) oder *Treadwell, „Quantitative Analyse“ (1922, 18 RM.) empfohlen, Bücher, welche bei kleinem Umfang die wichtigsten erprobten Verfahren bringen. Größere, trotz ihres Alters häufig benutzte Werke sind Classen-Cloeren, „Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie“ (1901), Fresenius, „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ (1903–1905), De Koninck-Meinecke, „Lehrbuch der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse“ (1904; diese drei vergriffen). Ferner mögen hier die kleineren Lehrbücher der quantitativen Analyse von Autenrieth (1921, vergriffen, neue Auflage in Vorbereitung), Gutbier-Birckenbach (1920, 8,50 RM.), Medicus (1922, 3,60 RM.), *Weinland (1925, 6 RM.) genannt werden, von größeren Werken Lunge-Berl, „Chemisch-technische Untersuchungs-

¹ Die Jahreszahlen gelten für die letzten Auflagen, die Preise für die gebundenen Bücher.

methoden“ (1921—1924, 168 RM.) und die groß angelegten, noch im Erscheinen begriffenen Sammelwerke von Rüdigsüle (bisher 7 Bände) und Margosches (bisher 26 Bände), sowie *Stählers „Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie“. Die quantitative Analyse sehr kleiner Substanzmengen behandelt Emich, „Lehrbuch der Mikrochemie“ (1926, 18,60 RM.). Den physikalisch-chemischen Gesichtspunkten widmen besondere Aufmerksamkeit: Wilhelm Ostwald, „Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie“ (1920, 5 RM.) und Herz, „Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie“ (1923, 13 RM.).

Erforderlich für jeden Analytiker sind die *, „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker“ von Küster-Thiel (1929, 7,50 RM.).

B. Bücher über Einzelgebiete der quantitativen Analyse:

a) Elektrolyse:

Classen, „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ (1927, 24 RM.);
Fischer-Schleicher, „Elektroanalytische Schnellmethoden“ (1926, 18 RM.).

b) Maßanalyse:

Beckurts, „Methoden der Maßanalyse“ (1913, vergriffen);
Classen, „Theorie und Praxis der Maßanalyse“ (1912, vergriffen);
Gutbier, „Praktische Anleitung zur Maßanalyse“ (1919, 3,50 RM.);
Hönigschmid und Zintl, „Anleitung zur Maßanalyse“ (1921, 3,50 RM.);
Kolthoff, „Der Gebrauch der Farbindicatoren“ (1926, 12 RM.);
*Kolthoff, „Die theoretischen Grundlagen der Maßanalyse“ (1927, 11,70 RM.);
*Kolthoff, „Die Praxis der Maßanalyse“ (1928, 21,60 RM.);
Medicus, „Kurze Anleitung zur Maßanalyse“ (1922, 3,60 RM.);
*Michaelis, „Die Wasserstoffionenkonzentration“ (1922, Unv. Neudr. 1927. 16,50 RM.);
*Müller, „Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse“ (1926, 14 RM.);
*Weinland, „Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse“ (1923, 6,90 RM.);
Winkler-Brunck, „Praktische Übungen in der Maßanalyse“ (1920, 9 RM.).

c) Gasanalyse:

Bunte-Schneider, „Zum Gaskurs“ (1929, 16 RM.);
Hempel, „Gasanalytische Methoden“ (1913, 12 RM.);
Winkler-Brunck, „Lehrbuch der technischen Gasanalyse“ (1927, 17 RM.).

Hier seien auch erwähnt das klassische Buch Bunsens „Gasometrische Methoden“ (1857), sowie die Werke von Travers-Estreicher, „Experimentelle Untersuchung von Gasen“ (1905), von Berthelot, „Traité pratique de l'analyse des gaz“ (1907) und von Dennis, „Gas analysis“ (1929), in denen viele wertvolle Vorschriften über das Arbeiten mit Gasen zu finden sind.

C. Originalveröffentlichungen analytischen Inhaltes finden sich überwiegend in der „Zeitschrift für analytische Chemie“, auch in der „Mikrochemie“ und in anderen chemischen Zeitschriften.

Spezieller Teil.

Zusammenstellung der für die Ausführung der Aufgaben notwendigen Geräte¹ usw., soweit sie nicht zum allgemeinen Gebrauch vorhanden sind (s. Anhang).

Asbestpappe, 10 × 15 cm.
Bechergläser, Jenaer Glas², 20, 1000 ccm; je zwei zu 200, 300, 500 ccm.
Bleirohr, etwa 5 mm stark und 150 cm lang, für den Dampfrichter (Abb. 13).
Büretten, 50 ccm, 2 Stück.
Drahtnetz, 15 × 15 cm.
Dreiecke, Nickeldraht mit Quarzröhren, 4 und 5 cm Seitenlänge.
Erlenmeyerkolben, Jenaer Glas², je 2 Stück zu 200, 300, 500, 750 ccm.
Exsiccator mit Porzellaneinsatz, etwa 15 cm lichter Durchmesser.
Faltenfilter, 11 cm Durchmesser, 5 Stück.
Filter, aschelos (vgl. S. 13), 11 cm Durchmesser, 100 Stück.
Filtertiegel mit Vorstoß, weitem Schlauch (Abb. 16) und Nickelschutztiegel (s. S. 16).
Filtriergestell (Abb. 12).
Filtrierpapier, gewöhnliches.
Gewichtssatz, gewöhnlicher.
Gewichtssatz, quantitativ, bis 50 g.
Glanzpapier, schwarz.
Glasröhren und -stäbe, verschied., 3—7 mm stark.
Glasrohr, 15 mm weit, 50 cm lang (Aufg. 43).
Gummifahne (Abb. 11).
Gummischlauch, verschied.
Gummistopfen, „ „
Hefte für die Analysenprotokolle und -berechnungen.
Meßkolben, 250, 500, 1000 ccm; 2 Stück zu 100 ccm.
„ nach Wislicenus, 1000/1100 ccm (Abb. 24).
Meßzylinder, 50, 200 ccm.
Pinsel aus Marderhaar, nicht haarend.
Pinzette.
Pipetten, 10, 25, 100 ccm.
Rechentafeln, logarithmische, von Küster-Thiel.
Reibschale mit Pistill, Porzellan, 10 cm Durchmesser.
Rosetiegel mit Deckel und Rohr (Abb. 18), etwa 15 ccm.

¹ Die üblichen Platzeinrichtungs-Gegenstände, wie Stative, Brenner u. dgl., sind hier nicht aufgenommen.

² Oder anderes gutes Geräteglas.

Rundkolben, gewöhnl. Glas, 1000 ccm.
 „ „ „, Jenaer Glas¹, 300, 500 ccm; 2 Stück zu 200 ccm.
 Saugflasche, 750 ccm, mit 60 cm Druckschlauch, T-Stück und Klemmschraube (Abb. 16).
 Schalen, Porzellan, 200, 300, 400, 500 ccm.
 Schale, „ „, innen dunkelglasiert, 200 ccm.
 Schiffchen, „ „.
 Siedesteinchen.
 Spanring für das Wasserbad (Abb. 8), etwa 25 cm Durchmesser, mit Klemme.
 Spritzflaschen (Abb. 14), 1000 ccm, 500 ccm (für besondere Waschflüssigkeiten).
 Stöpsel­flaschen, mit engem Hals, 100, 200, 1500 ccm; 5 Stück zu 1000 ccm.
 Stöpsel­flaschen, mit weitem Hals, 50 ccm.
 Thermometer, bis 360°.
 Tiegel, Porzellan, mit Deckel, hohe Form, etwa 20 ccm Inhalt, 2 Stück.
 Tiegelzange, V 2 A-Stahl oder Nickel.
 Titrierkolben; 2 Stück zu 250 ccm (vgl. S. 44).
 Trichter, gewöhnl., verschied.
 „ „ mit Schleife für quantitative Arbeiten (Abb. 12), 6,5 cm Durchmesser, 2 Stück.
 Trichter mit Schleife und durchschnittenem Rohr für quantitative Arbeiten, 6,5 cm Durchmesser.
 Tropftrichter, 100 ccm.
 Uhr­gläser, 4, 5, 6, 10 cm; 1 zu 10 cm, durchbohrt.
 Wä­ge­gläschen, weit, mit eingeschliff. Stopfen, etwa 15 ccm Inhalt.
 Wä­ge­röh­rchen, mit eingeschliff. Stopfen, etwa 7 cm lang, 6 mm weit, 2 Stück.
 Wasch­flaschen für Gase, 2 Stück.
 Wasserbad (Abb. 8).
 Wasserstrahl­luft­pumpe².

I. Vorbereitende Bestimmungen.

1. Die Eichung des Gewichtssatzes.

Für die Verwendbarkeit des Gewichtssatzes zu den gewöhnlichen analytischen Zwecken ist es nicht notwendig, daß die Genauigkeit der Gewichte eine absolute, d. h. daß ihre Masse durchaus gleich den entsprechenden Teilen des Urkilogrammes ist. Wohl aber muß das Massenverhältnis der einzelnen Stücke des Satzes zueinander stimmen, oder aber man muß, wenn dies nicht der Fall ist, die Korrekturen für die einzelnen Gewichte kennen.

Man eicht den Gewichtssatz nach dem sog. Substitutionsverfahren, bei welchem die Gewichte der Stücke unter Zuhilfenahme einer geeigneten Tara miteinander verglichen werden. Ungleicharmigkeit der Waage verursacht hierbei keinen Fehler.

¹ Oder anderes gutes Geräteglas.

² Fällt weg, wo eine Saugleitung vorhanden ist.

Als Tara benutzt man einen vom Assistenten zu entleihenden Hilfsgewichtssatz, an dessen Stelle auch eine andere Tara, z. B. feines Schrot, benutzt werden könnte. Sollten die gleichnamigen Stücke des zu prüfenden Satzes nicht bereits mit unterscheidenden Zeichen versehen sein, so hole man dies durch vorsichtiges Eindrücken von Punkten auf den zweiten und weiteren Stücken nach. Um Verwechslungen zu verhüten, gewöhne man sich daran, die gleichnamigen Stücke immer in der gleichen Folge im Kasten unterzubringen.

Da man die Bruchteile des Zentigrammes durch Verschieben des Reiters wägt, läßt man die im Gewichtssatz enthaltenen Gewichte, welche kleiner als ein Zentigramm sind, bei der Eichung unberücksichtigt. Für letztere ist es notwendig, daß man aus den Dezi- und Zentigrammen ein Gramm zusammenstellen kann. Fehlt dazu ein 1 cg-Stück, so ersetzt man es durch einen ja ebenfalls 1 cg wiegenden Reiter, der durch Umbiegen eines Schenkels kenntlich gemacht wird.

Man beginnt mit dem Vergleichen der 1 cg-Stücke. Nachdem das erste von ihnen auf die linke Waageschale gelegt ist, bringt man die Waage durch eine dem Hilfsgewichtssatz entnommene Tara und Verschieben des Reiters auf dem rechten Waagebalken ins Gleichgewicht. Aus Gründen, welche sich aus dem weiteren Verfahren ergeben (?), Sorge man, auch später, dafür, daß der Reiter nicht nahe an die Balkenenden kommt. Zweckmäßigerweise legt man hier z. B. ein 5 mg-Gewicht auf die rechte Waageschale; der Reiter wird sich dann, sobald die Waage im Gleichgewicht ist, wovon man sich durch Schwingungsbeobachtungen überzeugt (s. S. 6), auf der Mitte des Balkens, dicht am Teilstrich 5, befinden. Man liest seine Stellung genau ab.

Jetzt ersetzt man das erste 1 cg-Gewicht durch das zweite und bringt die Waage, ohne sonst etwas an der Tara zu ändern, durch Verschieben des Reiters wie vorher genau ins Gleichgewicht. Offenbar unterscheiden sich die Gewichte der beiden so verglichenen 1 cg-Stücke um den Betrag, welcher der Differenz der Reiterstellungen bei beiden Wägungen entspricht. Indem man nun vorläufig die willkürliche Annahme macht, daß das Gewicht des ersten 1 cg-Stückes richtig ist, berechnet man das Gewicht des zweiten 1 cg-Stückes, indem man 1 cg um die gefundene Differenz vermehrt oder vermindert. Um sicher zu sein, daß die Waage keine Änderung erfahren hat, bringt man noch einmal das erste Gewicht auf die linke Waageschale und wiederholt die Wägung. Danach verfährt man in derselben Weise mit dem dritten 1 cg-Stück, indem man es mit dem ersten oder zweiten vergleicht und so dessen Gewicht

ermittelt. Dann geht man zur Prüfung des 2 cg-Stückes über. Man tariert zunächst wie vorher, indem man nun 1,5 cg Tara aus dem Hilfgewichtssatz auf die rechte Waageschale bringt, zwei 1 cg-Stücke aus, vertauscht sie gegen das 2 cg-Stück und erfährt so dessen Gewicht. Darauf kommt das 5 cg-Stück zum Vergleich mit dem 2 cg- und den drei 1 cg-Stücken. In entsprechender Weise fährt man fort, indem man jedes Stück des Gewichtssatzes mit jedem anderen derselben Größe und mit der Summe aller kleineren Bruchgewichte vergleicht. Man erhält so eine Anzahl unabhängiger Gleichungen, und zwar eine weniger als die Zahl der Gewichte, so daß man die Gewichte aller Stücke berechnen kann, sobald man den Wert eines einzigen festlegt, wie es hier vorläufig für das erste 1 cg-Stück geschah. Von ihm ausgehend, berechnet man die anderen Gewichte durch Addition und Subtraktion. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der vollständig durchgeführten Eichung eines Gewichtssatzes, wobei eine Waage benutzt wurde, welche $\frac{1}{10}$ mg zu wägen gestattete.

1.	2.	3.	4.	5.
Nennwert des Gewichtsstückes in g	Resultat der Substitutionswägung	Gefundener Wert in g	Die aus dem Gewicht des 50 g-Stückes, 50,0825 g, für die einzelnen Stücke berechneten Werte	Korrektion
(0,01)	vorläufig als richtig angenommen	0,01	} 0,0100	0
(0,01 ^I)	= (0,01) + 0,1 mg	0,0101		+ 0,1 mg
(0,01 ^{II})	= (0,01 ^I) - 0,1 mg	0,0100		0
[Reiter]				
(0,02)	= (0,01 ^I) + (0,01 ^{II}) - 0,1 mg	0,0200	0,0200	0
(0,05)	= (0,02) + usw. ¹ + 0,1 mg	0,0502	0,0501	+ 0,1 mg
(0,1)	= (0,05) + usw. - 0,1 mg	0,1002	} 0,1002	0
(0,1 ^I)	= (0,1) ± 0	0,1002		0
(0,2)	= (0,1) + (0,1 ^I) - 0,1 mg	0,2003	0,2003	0
(0,5)	= (0,2) + usw. - 0,2 mg	0,5008	0,5008	0
(1)	= (0,5) + usw. - 0,1 mg	1,0017	} 1,0017	0
(1 ^I)	= (1) ± 0	1,0017		0
(1 ^{II})	= (1) - 0,1 mg	1,0016		- 0,1 mg
(2)	= (1) + (1 ^{II}) + 0,1 mg	2,0034	2,0033	+ 0,1 mg
(5)	= (2) + (1) + (1 ^I) + (1 ^{II}) - 0,2 mg	5,0082	5,0082	0
(10)	= (5) + (2) + (1) + (1 ^I) + (1 ^{II}) - 0,1 mg	10,0165	} 10,0165	0
(10 ^I)	= (10) + 0,1 mg	10,0166		+ 0,1 mg
(20)	= (10) + (10 ^I) + 0,2 mg	20,0333	20,0330	+ 0,3 mg
(50)	= (20) + (10) + (10 ^I) + (5) + (2) + (1) + (1 ^I) + (1 ^{II}) - 0,5 mg	50,0825	50,0825	0

¹ „usw.“ bedeutet die Summe aller kleineren Gewichtsstücke.

Die erste Spalte enthält die den geprüften Gewichtsstücken aufgeprägten Nennwerte; die zweiten und dritten Stücke gleichen Wertes sind durch beigefügte Striche unterschieden. Durch die Einklammerung der Zahlen wird angedeutet, daß es sich nicht um wirkliche Gewichte, sondern um die Stücke mit dem betreffenden Prägungswert handelt. In der zweiten Spalte steht das Resultat der Wägung; es sind die zum Vergleich benutzten Gewichtsstücke und die gefundenen Gewichts-differenzen angegeben. Diese Zahlen liefern durch einfache, im Kopf auszuführende Addition und Subtraktion die in Spalte 3 verzeichneten vorläufigen Gewichtswerte für die einzelnen Stücke des Satzes. Die so ermittelten Zahlen weichen, wie man sieht, bei den größeren Stücken beträchtlich vom Nennwert ab. Dies erklärt sich nicht etwa dadurch, daß die Gewichte tatsächlich so falsch sind, sondern daraus, daß man bei der Prüfung von dem kleinen 1 cg-Stück ausgegangen ist und daß die prozentual bedeutenden Korrekturen der kleinsten Gewichte diejenigen der größeren in immer steigendem Maß beeinflussen. Von diesem Fehler befreit man sich, nachdem alle Wägungen beendet sind, nachträglich, indem man nun die neue und endgültige Annahme macht, daß nicht das kleinste, sondern das größte der untersuchten Gewichtsstücke, in unserem Falle also das 50 g-Stück, dessen Gewicht vorläufig zu 50,0825 g gefunden wurde, das richtige, seinem Nennwert entsprechende Gewicht, 50,0000 g, besitzt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich das endgültige Gewicht eines jeden kleineren Gewichtsstückes, wenn man den bei diesem in Spalte 3 verzeichneten Gewichtswert mit $\frac{50,0000}{50,0825}$ multipliziert. Die Rechnung läßt sich folgendermaßen vereinfachen. Man berechnet, wieviel ein jedes kleinere Gewichtsstück wiegen müßte, wenn das Gewicht des 50 g-Stückes gleich dem zunächst gefundenen vorläufigen Wert, hier also 50,0825 g, wäre und das Verhältnis aller Gewichte zueinander genau dem Prägungswert entspräche. Für das 20 g-Stück beispielsweise findet man $\frac{50,0825 \cdot 20}{50} \text{ g} = 20,0330 \text{ g}$. In Spalte 4 sind die so für alle Gewichtsstücke berechneten Werte enthalten. Subtrahiert man sie von den Zahlen der dritten Spalte, so bekommt man ohne weiteres die gesuchten, in Spalte 5 zusammengestellten Korrekturen für die einzelnen Stücke. Das Vorzeichen der Korrektur für ein einzelnes Gewichtsstück kann positiv oder negativ sein; dementsprechend ist bei einer Wägung mit diesem Stück das gefundene Gewicht um den betreffenden Betrag zu vermehren oder zu vermindern. Ist z. B. das Gewicht des Stückes zu klein, die Korrektur also negativ, so muß sie vom Resultat einer

Wägung mit diesem Gewicht abgezogen werden; man hat ja bei der Wägung das dem betreffenden Stück fehlende Gewicht durch andere Gewichte oder Verschieben des Reiters nach dem Balkenende hin ausgleichen müssen, also ein in Wirklichkeit zu hohes Gewicht gefunden.

Wie die Tabelle zeigt, überschreitet die Korrektur bei dem hier geprüften Gewichtssatz nur bei dem 20 g-Stück den Betrag von $\frac{1}{10}$ mg. Die an anderen Stellen berechneten Abweichungen von $\frac{1}{10}$ mg können unberücksichtigt bleiben, da die benutzte Waage ja nur auf $\frac{1}{10}$ mg genau zu wägen gestattet. Die von zuverlässigen Firmen bezogenen analytischen Gewichtssätze sind in der Regel so genau gearbeitet, daß sich die Anbringung von Korrekturen bei Wägungen, deren Genauigkeit $\frac{1}{10}$ mg nicht überschreitet, erübrigt. Anders ist es natürlich, wenn man empfindlichere Waagen benutzt, die z. B. noch $\frac{1}{100}$ mg zu wägen erlauben.

Die Prüfung des Gewichtssatzes ist nach längerem Gebrauch der Gewichte gelegentlich zu wiederholen.

2. Bestimmung der Löslichkeit des Glases in Wasser.

Der folgende Versuch zeigt, wie beträchtliche Mengen Glas von Wasser aufgelöst werden. Man beginnt ihn damit, daß man sich von der Reinheit des destillierten Wassers überzeugt.

Eine saubere Platinschale von mindestens 150 ccm Inhalt wird mit Wasser abgespült, abgetrocknet und, auf einem reinen Ton- oder Quarzdreieck liegend, mit dem Bunsenbrenner so erhitzt, daß alle Teile nacheinander zu schwacher Rotglut kommen. Nachdem der Brenner entfernt und die Schale etwas abgekühlt ist, bringt man sie mittels der Tiegelzange in den Chlorcalciumexsiccator und läßt sie eine halbe Stunde darin. Dann wird sie auf $\frac{1}{10}$ mg genau gewogen. Dabei berührt man sie nur mit der Zange oder der Pinzette. Man beachte hier und in der Folge das im allgemeinen Teil Gesagte, soweit es in Betracht kommt.

In der gewogenen Schale dampft man nun 100 ccm destilliertes Wasser auf dem Wasserbad (vgl. S. 10) zur Trockene ein. Man mißt das Wasser in einem Meßzylinder ab oder bestimmt seine Menge durch Einwägen von 100 g auf einer gewöhnlichen Stand- oder Handwaage. Nachdem alles Wasser verdampft ist, glüht man die Platinschale schwach wie vorher und wägt sie unter Beachtung der früheren Vorsichtsmaßregeln. Das Gewicht soll fast unverändert geblieben sein, als Beweis, daß das destillierte Wasser beim Verdampfen keinen nennenswerten Rückstand hinterläßt.

Inzwischen spült man einen neuen 1 l-Rundkolben aus gewöhnlichem Glas mit kaltem Wasser zur Entfernung des Staubes aus und füllt ihn zu zwei Dritteln mit Wasser. Man stellt den Kolben auf ein Babosches Sicherheitsblech, befestigt ihn schräg am Stativ, so daß sein Hals etwa einen halben rechten Winkel mit der Lotrechten bildet, und erhitzt ihn über kleiner Flamme (Schornstein!) bis zum ruhigen Sieden des Wassers. Wenn letzteres im Lauf mehrerer Stunden bis auf ungefähr 50 ccm eingekocht ist, läßt man es erkalten und gießt es am Glasstab entlang in die vorher benutzte Platinschale, deren Gewicht man kennt. Der Kolben wird ausgespült, indem man etwa 10 ccm Wasser aus der Spritzflasche hineingibt, tüchtig umschwenkt und das Waschwasser ebenfalls in die Schale bringt. Beim Einspritzen des Wassers spüle man den Hals des zu diesem Zweck um seine Achse zu drehenden Kolbens ab. Das Ausspülen wird noch zweimal wiederholt. Den Schaleninhalt dampft man dann auf dem Wasserbad ein, erhitzt die Schale wie vorher mit dem Bunsenbrenner, aber sehr langsam und mit großer Vorsicht, um ein Verspritzen des festen Rückstandes zu verhüten, und wägt sie. Das Mehr gegenüber dem Leergewicht ergibt das Gewicht des aus dem Glas Gelösten. Man wird über die Menge erstaunt sein und daraus den Schluß ziehen, daß die Löslichkeit des Glases im Wasser bei analytischen Arbeiten zu berücksichtigen ist. Übrigens werden durch langes Behandeln mit Wasser, besonders aber mit gewissen Reagentien (z. B. Ammoniaklösung), auch unlösliche Teile von den Glaswandungen losgetrennt, eine weitere Fehlerquelle für manche Analysen.

Glasgefäße geben um so weniger an Wasser ab, je länger sie schon damit in Berührung waren; ein gutes Mittel, sie möglichst wenig angreifbar zu machen, besteht darin, daß man sie vor dem Gebrauch „ausdämpft“, d. h. längere Zeit mit einem kräftigen Wasserdampfstrom behandelt und dann sorgfältig ausspült.

II. Maßanalyse.

Allgemeines.

Übersicht über die Verfahren. Bei der zu Anfang des 19. Jahrhunderts von Gay-Lussac in die Chemie eingeführten Maßanalyse wird, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, die quantitative Bestimmung eines Stoffes dadurch bewirkt, daß man das Volum einer geeigneten Reagenslösung von bekanntem Gehalt (Titer) ermittelt, welches gerade zur quantitativen Umsetzung

mit dem zu bestimmenden Stoff hinreicht. Dessen Menge ist dann durch eine einfache stöchiometrische Rechnung zu finden.

Für die Maßanalyse verwendbare Reaktionen haben zwei Bedingungen zu erfüllen: sie müssen schnell quantitativ verlaufen, und ihr Endpunkt muß scharf zu erkennen sein. Letzteres ist manchmal ohne weiteres möglich; z. B. bei der maßanalytischen Bestimmung der Oxalsäure mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt zeigt das leicht zu beobachtende Auftreten der roten Permanganatfarbe den Zeitpunkt an, in welchem eben alle Oxalsäure unter gleichzeitiger Verwandlung des Permanganates in fast farbloses Mangan II-salz zu Kohlendioxyd oxydiert wurde und überschüssiges Permanganat aufzutreten beginnt. Anders ist es z. B. bei der Titration von Natronlauge mit Salzsäure bekannter Stärke. Dabei macht sich der Neutralisationspunkt nicht bemerkbar. Man hilft sich in diesem und in vielen anderen Fällen durch Zugeben eines „Indicators“, d. i. eines Reagens, welches das Ende einer Reaktion sichtbar macht, ohne den Verlauf der Reaktion zu stören. Hier wäre z. B. Lackmüstinktur als Indicator zu verwenden. Ihr Farbumschlag von Blau in Rot zeigt die Neutralisation des vorhandenen Alkalis und das Auftreten freier Säure an. Ein anderes Beispiel für die Verwendung eines Indicators bietet die Bestimmung einer Silberlösung mit titrierter Ammoniumrhodanidlösung. Als Indicator benutzt man dabei ein Eisen III-salz. Solange noch Silber in der Lösung zugegen ist, fällt das Ammoniumrhodanid weißes, unlösliches Silberrhodanid aus; der kleinste Überschuß an gelöst bleibendem Rhodanid bewirkt Bildung von Eisen III-rhodanid und damit eine Rötung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit.

Die eben angeführten Verfahren sind Beispiele für die drei Arten von Reaktionen, welche bei der Maßanalyse benutzt werden:

A. Neutralisation (Acidimetrie und Alkalimetrie), B. Oxydation und Reduktion, C. Fällung.

Bei der elektrometrischen und konduktometrischen Maßanalyse dient die Änderung des Potentials oder der Leitfähigkeit der Lösung zum Erkennen des Reaktionsendes (vgl. Abschnitt V).

Die Titerflüssigkeiten. Die Lösungen von bekanntem Gehalt, welche in der Maßanalyse Verwendung finden, sind meist Normal- (oder $\frac{1}{10}$ -Normal- usw.) Lösungen. Eine Normallösung enthält im Liter ein Val, d. i. ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes, d. h. so viel, wie im Wirkungswert einem Grammatom = 1,008 g Wasserstoff entspricht. Eine $\frac{1}{10}$ -Normal- ($\frac{1}{10}$ -)Lösung enthält $\frac{1}{10}$, eine $\frac{1}{100}$ -Lösung $\frac{1}{100}$ Val im Liter usw.

Eine normale Säurelösung enthält z. B. im Liter 1,008 g Säurewasserstoff, eine n-Salzsäure also $(\text{HCl})^1 = 36,47 \text{ g HCl}$, eine n-Schwefelsäure $\frac{(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = 49,04 \text{ g H}_2\text{SO}_4$. Eine normale Basenlösung muß das gleiche Volum einer normalen Säure genau neutralisieren; eine n-Kalilauge enthält daher im Liter $(\text{KOH}) = 56,11 \text{ g KOH}$, eine n-Barytlösung $\frac{(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{2} = 85,69 \text{ g Ba}(\text{OH})_2$. In der Normallösung eines Oxydationsmittels befindet sich das oxydierende Agens in solcher Menge, daß 1 l Lösung 1,008 g Wasserstoff zu Wasser oxydieren kann, d. h. $\frac{1}{2}$ Grammatom = 8,000 g oxydierenden Sauerstoff enthält, wenn es sich um ein Oxyd oder eine Sauerstoffsäure handelt. Eine n- KMnO_4 -Lösung enthält daher, weil ein Molekül KMnO_4 bei der Reduktion zu Mangan II-salz in saurer Lösung $\frac{5}{2}$ Atome Sauerstoff abgibt, im Liter $\frac{(\text{KMnO}_4)}{5} \text{ g}$ Permanganat. Der Gehalt der Normallösung eines Stoffes wechselt unter Umständen je nach dem Zweck, wozu sie dienen soll. Eine n- K_2CrO_4 -Lösung muß z. B. $\frac{(\text{K}_2\text{CrO}_4)}{3} \text{ g}$ Kaliumchromat im Liter enthalten, wenn man sie als Oxydationsmittel benutzen will, dagegen $\frac{(\text{K}_2\text{CrO}_4)}{2} \text{ g}$, falls es nicht auf die oxydierenden Eigenschaften, sondern auf die Basizität der Chromsäure ankommt und etwa Barium mit ihrer Hilfe als BaCrO_4 ausgefällt werden soll.

Enthält eine Lösung den gelösten Stoff in einer das Äquivalentgewicht nicht berücksichtigenden Menge, so nennt man sie eine empirische Lösung. Wegen der großen Vorteile, welche es schon durch die Vereinfachung aller Rechnungen bietet, wenn gleiche Volume verschiedener Lösungen einander äquivalent sind, benutzt man in der Maßanalyse in der Regel Normallösungen oder $\frac{n}{10}$ -Lösungen. Letztere passen sich vielfach den bei der Analyse verwendeten Substanzmengen besser an als die n-Lösungen, die zudem bei manchen schwerer löslichen Substanzen überhaupt nicht herzustellen sind.

Während die Ausführung der Maßanalyse einfach ist, sobald man schon eine passende Normallösung besitzt, macht die Bereitung der letzteren einige Schwierigkeiten. Sie erfolgt meist unter Benutzung sog. Urtitersubstanzen. Als solche sind leicht zu reinigende und abzuwägende Stoffe zu verwenden, aus denen man zunächst durch Auflösen einer genau abgewogenen Menge im Meßkolben eine Lösung von bekanntem Gehalt bereitet. Mit Hilfe dieser Lösung erfolgt dann die „Einstellung“ der gewünschten Nor-

¹ Die in Klammern gesetzten Formeln bedeuten die Molekulargewichte.

mallösungen. Als Urtitersubstanz bedient man sich z. B. bei der Alkali- und Acidimetrie mit Vorteil des Natriumcarbonates, welches ohne große Schwierigkeiten rein darzustellen ist und dessen Lösung zur Titration von Säuren dienen kann. Die titrierten Säuren gestatten dann weiterhin die Titration anderer alkalischer Flüssigkeiten.

Normallösungen sind auch käuflich. Unter dem Namen „Fixanal“ werden von E. de Haën, Hannover, Glasampullen besonderer Form in den Handel gebracht, die $\frac{1}{10}$ Val des Reagens fest oder als konzentrierte Lösung enthalten. Durch Zertrümmern der Ampulle in dem beigegebenen „Fixanal-Trichter“, Lösen des Stoffes und Verdünnen zu einem Liter erhält man eine $\frac{n}{10}$ -Lösung.

Man hebt die Lösungen in Standflaschen mit Gummistopfen oder gut eingeschliffenen Glasstöpseln auf und verzeichnet auf dem Schild den Tag der Herstellung und den Titer der Lösung, zweckmäßig auch dessen Logarithmus. Der Titer lang aufbewahrter Lösungen ist von Zeit zu Zeit nachzuprüfen. Sollte man hierbei den Gehalt einer Normallösung etwas geändert finden, so berechne man den „Normalitätsfaktor“ der Lösung, d. h. die Zahl Kubikzentimeter einer wirklich normalen Lösung, welche 1 ccm der veränderten Lösung entsprechen, und verzeichne ihn ebenfalls auf dem Schild. Multipliziert man das bei einer Titration verwendete Volum dieser Lösung mit dem Normalitätsfaktor, so erhält man das Volum, welches bei Benutzung einer stimmenden Normallösung verbraucht worden wäre.

Titerflüssigkeiten müssen vor dem Gebrauch in der Flasche gründlich durchgeschüttelt werden; die Lösungen entmischen sich beim Stehen, da bei jeder Abkühlung reines Lösungsmittel an den über der Lösung befindlichen Teil der Flaschenwand destilliert und herabfließend die Lösung oben verdünnt.

Das Reinigen der Meßgefäße. Die Meßgefäße sind vor der Benutzung sorgfältig zu säubern. Dies gilt besonders für die Pipetten und Büretten, aus denen Flüssigkeiten abgelassen werden sollen. Entleert man sie, nachdem sie mit Wasser gefüllt waren, so dürfen an ihren Wandungen keine Tropfen zurückbleiben, wodurch erhebliche Analysenfehler verursacht werden könnten. Ein billiges Reinigungsmittel ist ein (nicht heißes!) Gemisch von Schwefelsäure mit einer verdünnten Lösung von Natriumdichromat. Versetzt man in einem 1 l-Kolben eine Lösung von 100 g pulverisiertem technischen (chlorhaltigen) Natriumdichromat in 150 ccm Wasser unter Schütteln und Kühlen langsam mit 500 ccm roher konzentrierter Schwefelsäure (Abzug!), so entsteht ein Chromsäurebrei,

der ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel darstellt und, in einer Stöpselflasche aufgehoben, lange immer wieder benutzt werden kann. Man schüttelt ihn vor der Anwendung tüchtig durch. Pipetten füllt man durch Ansaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe (?) und verschließt die Öffnung mit Schlauch und Quetschhahn. Nachdem die Gefäße einige Zeit¹ mit dem Reinigungsmittel in Berührung waren, spült man sie mit destilliertem Wasser aus und trocknet sie, indem man einen kräftigen Luftstrom hindurchsaugt oder mit dem Gebläse hindurchpreßt. Durch Wattebüschchen befreit man dabei die Luft von Staub. Vorheriges Ausspülen der Gefäße mit fettfreiem Alkohol oder schwaches Erwärmen (Vorsicht!) beschleunigen das Trocknen. Die Benutzung von Äther ist wenig empfehlenswert, da Äther beim Verdunsten fast stets einen Rückstand auf der Glasoberfläche hinterläßt. Aus den Hähnen der Büretten entferne man vor der chemischen Reinigung zunächst mechanisch das Fett möglichst gründlich und sei bei ihnen besonders vorsichtig im Gebrauch von Alkohol und Äther, die zurückgebliebenes Fett auflösen und später beim Verdampfen das ganze Gefäß mit einer dünnen Fetthaut überziehen können. Auch beim Spülen mit Wasser lasse man dieses nicht durch den Hahn in die Bürette hinein. Die Hahnseite soll immer, auch beim nachherigen Trocknen, unten bleiben. Statt die Gefäße zu trocknen, kann man sie vor der Verwendung einige Male mit kleinen Mengen der Flüssigkeit ausspülen, welche sie aufnehmen sollen.

Die Eichung und Benutzung der Meßgefäße. Man überzeuge sich durch Auswägen mit destilliertem Wasser von der Richtigkeit der Meßgefäße, ehe man sie in Gebrauch nimmt². Meßkolben werden erst leer, dann bis zur Marke mit Wasser gefüllt gewogen. Pipetten füllt man bis zur Marke und entleert sie in der vorgeschriebenen Weise (s. S. 9) in ein bis auf 1 cg genau gewogenes Gefäß, das man dann wieder wägt. Dasselbe Verfahren dient zur Eichung der Büretten, die man bis zum Nullpunkt füllt und aus denen man das Wasser in einzelnen Portionen von 5 ccm in den tarierten Kolben fließen läßt. Etwa vorhandene Abweichungen im Volum der Meßgefäße von dem auf ihnen bezeichneten Eichwert sind zu vermerken und bei der Benutzung der Gefäße in Betracht zu ziehen.

Bei der Berechnung des Volums aus dem Wassergewicht ist die Temperatur des Wassers zu berücksichtigen. Das in Luft von

¹ Nicht etwa tagelang, weil das Gemisch das Glas merklich angreift.

² Eine Tafel hierfür befindet sich in den Rechentafeln.

760 mm Druck mit Messinggewichten bestimmte Gewicht eines Liters Wasser beträgt

bei 10°	998,53 g	bei 22°	996,92 g
„ 12°	998,38 „	„ 24°	996,50 „
„ 14°	998,18 „	„ 26°	996,04 „
„ 16°	997,93 „	„ 28°	995,54 „
„ 18°	997,64 „	„ 30°	995,00 „
„ 20°	997,30 „		

Wegen der Abhängigkeit der Gefäßvolumen von der Temperatur vgl. unten.

Große Sorgfalt hat man bei der Eichung wie später beim maßanalytischen Arbeiten dem richtigen Ablesen der Flüssigkeitsvolumen zu widmen. Es handelt sich dabei zunächst um die Vermeidung des Parallaxenfehlers, wie er eintritt, wenn man das Auge nicht genau in die Höhe des abzulesenden Meniscus bringt. Dieser Fehler ist bei den Meßgefäßen leicht zu umgehen, bei welchen die Volummarken zu einem vollen Kreis ausgezogen sind, wie es bei Meßkolben und Pipetten fast immer der Fall ist. Hier erscheint dieser Kreis bei richtiger Augenhöhe und bei lotrechter Stellung der Gefäße als gerade Linie. Wenn möglich, benutze man auch Büretten, bei welchen die Marken für die ganzen Kubikzentimeter mindestens zu Halbkreisen ausgezogen sind.

Das Ablesen der Meniscusstellung bei hellen Flüssigkeiten wird erleichtert, wenn man an der Rückseite der Bürette eine auf der unteren Hälfte geschwärzte, passend ausgeschnittene (s. Abb. 21) Karte so befestigt, daß die Grenze zwischen Schwarz und Weiß einige Millimeter unter dem Meniscus liegt. Dieser tritt dann deutlich mit dunkler Farbe hervor. Bei den empfehlenswerten, nur unerheblich teureren Schellbach-Büretten erlaubt ein auf der Rückseite befindlicher Milchglasstreifen mit blauer Mitte eine sehr bequeme, genaue Ablesung ohne sonstige Hilfsmittel.

Bei starkgefärbten Flüssigkeiten liest man die Stellung des oberen, geraden Meniscusrandes ab. Man warte mit dem Ablesen immer, bis die Lösungen von den Wandungen zusammengeflossen ist und der Meniscus seine Lage nicht mehr ändert. Über die obere Öffnung von Büretten, in welchen sich Lösungen befinden, stülpe man ein kurzes Reagensglas, kleines Wägglas od. dgl.

Die Eichung der Gefäße erfolgt heute meist für 20°. Bei dieser Temperatur ist ihr Inhalt gleich dem Eichwert. Hat man Titrationen und die Herstellung von Titerlösungen bei stark abweichenden

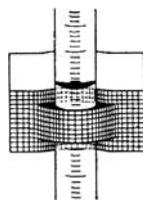


Abb. 21. Vorrichtung zum Sichtbarmachen des Meniscus an Büretten.

den Temperaturen vorzunehmen, so muß man die Änderungen des Flüssigkeits- und Gefäßvolums mit der Temperatur berücksichtigen. Die folgende kleine Tabelle enthält die Korrekturen für 10°—30°, die an einem Volum von 50 ccm Wasser oder $\frac{n}{10}$ -Lösung für die Reduktion auf 20° anzubringen sind.

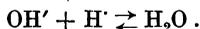
Temperatur	10	12	14	16	18	20
Korrektion für 50 ccm	+ 0,06	+ 0,06	+ 0,05	+ 0,03	+ 0,02	0
Temperatur	22	24	26	28	30°	
Korrektion für 50 ccm	— 0,02	— 0,04	— 0,06	— 0,09	— 0,12 ccm	

Hiernach läßt sich beurteilen, ob die zu lösende Aufgabe die Korrektion erfordert oder nicht. Eine ausführliche Besprechung aller Fehlerquellen beim Wägen und Messen befindet sich in den schon früher erwähnten ersten Abschnitten von Band 3 des Stählerschen „Handbuches der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie“ und sei der Beachtung empfohlen.

Alle Titrationen sind zu wiederholen, bis mehrere aufeinanderfolgende Analysen das gleiche Resultat liefern. Die erste Bestimmung ist meist weniger genau als die folgenden und als Vorversuch zu betrachten.

Die Neutralisationsverfahren (Alkalimetrie und Acidimetrie).

Alkalimetrie und Acidimetrie beruhen darauf, daß alkalisch reagierende Stoffe mit Säuren, Säuren mit Basen titriert werden. In beiden Fällen handelt es sich um Neutralisation von Säure und Base, im Sinne der Ionentheorie¹ also um die Reaktion



Die Dissoziation des Wassers ist so gering, daß in 1 l bei 22° nur 10^{-7} Mol H_2O in H' und OH' zerfallen sind, also $[\text{H}']^2$, die Konzentration der H-Ionen, = 10^{-7} und ebenso $[\text{OH}'] = 10^{-7}$ ist. Beider Produkt, die „Dissoziationskonstante“ des Wassers³, ist also 10^{-14} .

¹ In ihrer einfachsten Form. Die Hydratisierung der Ionen usw. bleibt hier außer Betracht.

² [] bedeutet allgemein die Konzentration. $[\text{H}']$ ist = 1, wenn in 1 l Lösung 1,008 g Wasserstoff-Ion vorhanden ist, wie z. B. bei einer völlig dissoziierten 1n-Säure oder einer zu 50% dissoziierten 2n-Säure. Wir haben in beiden Fällen eine 1n-H'-Lösung, d. h. eine Lösung, die an Wasserstoff-Ion „normal“ ist.

³ Hierzu, sowie zu dem folgenden s. L. Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl. (1922). Der Anfänger lese die Kapitel 1, 2, 3, 7, 13, 26, 27.

Der Einfachheit halber bezeichnet man nach Sørensen die H'-Konzentration durch den „Wasserstoffionen-Exponenten“ p_H , den negativen Exponenten der durch Zehnerpotenzen ausgedrückten H'-Konzentration, d. i. der negative Logarithmus der Konzentration. Bei reinem Wasser ist also $p_H = 7$. Die folgende Übersicht gibt p_H für verschiedene $[H']$:

$[H']$	1	$1/10$	$1/100$	$1/200$	$1/10\,000\,000$
$[H']$ in Zehnerpotenzen	10^0	10^{-1}	10^{-2}	$10^{-2,30}$ *	10^{-7}
p_H	0	1	2	2,30	7

* Da nämlich $1/200 = 1/2 \cdot 10^{-2} = 10^{-(2 + \log 2)} = 10^{-(2 + 0,30)} = 10^{-2,30}$ ist.

Mit abnehmender H'-Konzentration steigt also p_H und umgekehrt.

Für alkalisch reagierende Lösungen ergibt sich p_H ohne weiteres aus der Tatsache, daß (bei Zimmertemperatur) immer

$$[H'] \cdot [OH'] = 10^{-14},$$

der Dissoziationskonstante des Wassers, sein muß:

$[OH']$	1	$1/10$	$1/100$	$1/200$	$1/10\,000\,000$
$[OH']$ in Zehnerpotenzen	10^0	10^{-1}	10^{-2}	$10^{-2,30}$	10^{-7}
zugehöriges p_H	14	13	12	11,70	7

Zur bequemen Feststellung des p_H einer Flüssigkeit bedient man sich eines „Indicators“, d. h. einer Substanz, welche in einem bestimmten p_H -Gebiet eine Farbenänderung erfährt, die auf eine chemische Umwandlung des betreffenden Stoffes, auf eine „Umlagerung“ in eine „isomere“ Verbindung zurückzuführen ist. Es gibt viele derartige organische Verbindungen. Abb. 22 (S. 40) führt eine Anzahl von ihnen auf; sie zeigt zugleich, welcher Art die Farbenänderung ist und innerhalb welchen p_H -Gebietes sie sich vollzieht¹. Die Lage des Farbumschlages wird etwas von der Temperatur und auch von den in der Lösung befindlichen Salzen beeinflusst, z. B. von dem NaCl, das beim Neutralisieren von Salzsäure mit Natronlauge entsteht. Besonders gute Farbumschläge bekommt man manchmal durch Anwendung von Mischungen mehrerer Indicators, deren Umschlagsgebiete dicht beieinander liegen. Vgl. Kolthoff, „Die Praxis der Maßanalyse“, S. 62ff.

Neutralisiert man eine starke, d. h. weitgehend dissoziierte Säure mit einer ebensolchen Base, so steigt p_H beim Neutralpunkt plötzlich auf 7 und bei kleinem Basenüberschuß schnell noch weiter, wie es Kurve I in Abb. 23 veranschaulicht. Dort ist die Änderung von p_H als Funktion der zugesetzten ccm Basenlösung wieder-

¹ „Methylviolett“ ist zweimal angeführt, weil es zweimal seine Farbe wechselt,

gegeben. Die jeweilige H^+ -Konzentration läßt sich leicht berechnen¹.

Man ersieht aus der Kurve, wie ein Tropfen Lauge p_H von 4 auf 10 schnellen läßt. Für diese Titration eignet sich daher jeder Indicator mit einem Umschlagsgebiet zwischen $p_H = 4$ bis 10, z. B. Methylorange oder Phenolphthalein.

Titriert man dagegen eine schwache Säure mit einer starken Base, etwa Essigsäure mit Natronlauge, so ändert sich p_H entsprechend Kurve II. Hier kann man nur einen Indicator brauchen, der zwischen $p_H = 7$ und 10 umschlägt, also z. B. Phenolphthalein, nicht aber Methylorange. Für den umgekehrten Fall, Titration einer schwachen Base mit einer starken

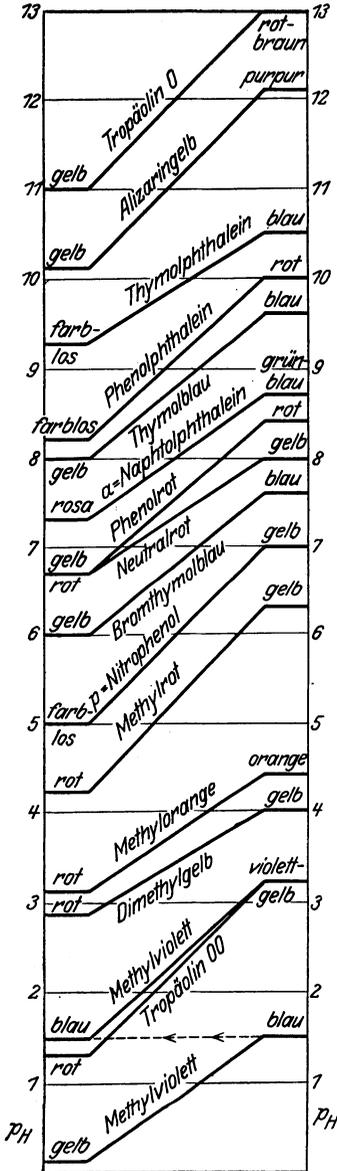


Abb. 22. Umschlagsintervalle von Indikatoren.

¹ Vgl. L. Michaelis, a. a. O. S. 83 u. 84, oder R. Weinland, „Maßanalyse“, 4. Aufl. (1923), S. 21 u. 22.

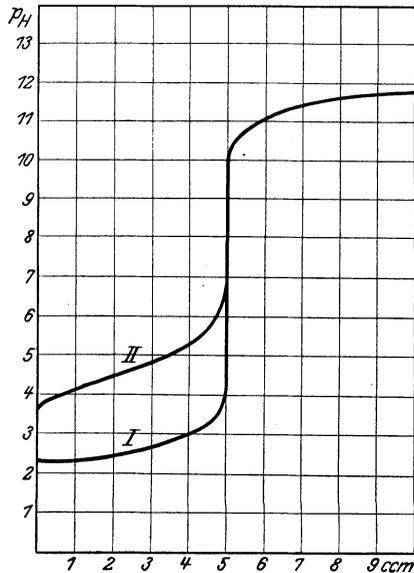


Abb. 23. Neutralisationskurven von Salzsäure und Essigsäure mit Natronlauge.

Säure, ist ein Indicator für $p_H = 4$ bis 7 nötig, z. B. Methylorange.

Für die folgenden Analysen werden die beiden genannten Indicatoren benutzt.

Die Indicatoren. Methylorange (Umschlagsgebiet: $p_H = 3,0$ bis 4,4) ist Dimethyl-amido-azobenzol-sulfosäure oder deren Natriumsalz. Man verwendet eine 0,1proz. wässrige Lösung, von welcher man der zu titrierenden Flüssigkeit für je 100 ccm 2 bis 4 Tropfen zusetzt. Säuren färben sie rot, Alkalien gelb. Um den beim Titrieren von $\frac{n}{10}$ -Lösungen nicht ganz leicht zu erkennenden Farbenumschlag (Gelb-Zwiebelrot-Rot) genauer festzustellen, benutzt man eine Vergleichslösung, die den Indicator in derselben Konzentration enthält¹ wie die zu titrierende Lösung und mit einem Tropfen $\frac{n}{10}$ -Säure schwach bis zum Auftreten der Übergangsfarbe angesäuert ist. Methylorange eignet sich, wie oben ausgeführt wurde, vorzüglich für die Titration starker Säuren, sowie starker und schwacher Basen, z. B. auch des Ammoniaks, nicht aber schwacher Säuren.

Phenolphthalein (Umschlagsgebiet: $p_H = 8,2$ bis 10,0) benutzt man in 1proz. alkoholischer Lösung, von welcher wenige Tropfen für eine Titration gebraucht werden. Alkali verleiht der farblosen Lösung eine kräftig rote Farbe, welche auch durch die schwächsten Säuren wieder zum Verschwinden gebracht wird. Phenolphthalein ist ein ausgezeichneter Indicator für die Titration fast aller Säuren und der starken Basen, nicht des Ammoniaks. Kohlensäure muß wegen ihrer kräftigen Wirkung auf den Indicator bei seiner Verwendung ausgeschlossen bleiben; sie ist gegen Schluß der Titration durch Auskochen zu entfernen. In der Regel beendet man die Titration mit der siedenden Lösung, indem man die in der Hitze eintretende geringfügige Verschiebung des Farbenumschlagpunktes außerachtläßt. Die Rotfärbung einer schwach alkalischen, mit Phenolphthalein versetzten Lösung verschwindet auf Zusatz von sehr viel Alkali, kehrt aber beim Verdünnen wieder (Salzbildung).

Die Urtitersubstanzen. In der Acidi- und Alkalimetrie verwendet man bei wissenschaftlichen Untersuchungen meist $\frac{n}{10}$ -Lösungen, in der technischen Analyse oft auch n- oder $\frac{n}{2}$ -Lösungen von Säuren und Basen. Zur Herstellung der ersten Normallösung sind mehrere Verfahren im Gebrauch. Es kann z. B. der HCl-Gehalt

¹ Bei empfindlichen Titrationen ist es nötig, der Vergleichslösung die Salze zuzusetzen, die bei der Titration entstehen, weil der Farbenumschlag dadurch beeinflußt wird. Vgl. Aufgaben 9 und 10.

reiner, chloridfreier Salzsäure durch gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors als AgCl festgestellt werden. Als Ursubstanzen sind u. a. sorgfältig gereinigter Borax, Oxalsäure, Natriumoxalat, calciniertes Natriumcarbonat vorgeschlagen worden. Letzteres wurde schon von Gay-Lussac empfohlen und soll hier bei der Darstellung einer $\frac{1}{10}$ -Salzsäure benutzt werden.

Bei den folgenden Beispielen für die Ausführung der Neutralisationsverfahren beachte man alles hier und im allgemeinen Teil Gesagte.

3. Die Darstellung von reinem Natriumcarbonat als Ursubstantz.

Das Natriumcarbonat, welches als Ursubstantz dienen soll, muß in Wasser klar löslich und frei von Chlorid und Sulfat sein. Man reinigt das käufliche Salz, welches diese Bedingungen in der Regel noch nicht erfüllt, indem man es in Wasser löst, als Bicarbonat ausfällt und in Carbonat zurückverwandelt.

50 g gepulverte, krystallisierte¹, möglichst reine Soda, die nur ganz schwache Chlorreaktion geben darf, werden in 50 ccm lauwarmem Wasser aufgelöst. Die Lösung filtriert man durch ein Faltenfilter in einen 200 ccm-Erlenmeyerkolben und setzt auf diesen lose einen Gummistopfen, durch welchen ein mindestens 8 mm weites, bis auf den Boden des Kolbens reichendes Gasleitungsrohr geht. Durch das Rohr leitet man Kohlendioxyd ein, das einem Kippischen Apparat entnommen und in einer Waschflasche mit verdünnter Sodalösung gewaschen wird. Wenn der Kolben nach Verdrängen der Luft mit Kohlendioxyd gefüllt ist, verschließt man ihn durch Eindrücken des Stopfens, überläßt die Lösung zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur der Einwirkung des Kohlendioxydes und kühlt sie unter oft wiederholtem Umschwenken in Eis ab. Wird nach mehreren Stunden kein Gas mehr aufgenommen und ist alles neutrale Carbonat in saures Salz verwandelt, so saugt man den ausgeschiedenen Krystallbrei auf einer kleinen, mit einem Scheibchen Filtrierpapier² bedeckten Filterplatte ab und wäscht ihn mehrmals mit einigen Kubikzentimetern eiskaltem, mit Kohlendioxyd gesättigten Wasser aus, wobei man das Saugen vorübergehend unterbricht und durch Fest-

¹ Steht nur wasserfreie Soda zur Verfügung, so sind 17 g in 85 g Wasser zu lösen.

² Das Filterchen, dessen Durchmesser denjenigen der Filterplatte um einige Millimeter übertreffen muß, soll der Trichterwand rings vollständig anliegen.

drücken der Krystalle mit einem Pistill die anhaftende Flüssigkeit möglichst entfernt. Man löst eine Probe der Krystalle in verdünnter Salpetersäure und prüft mit Silberlösung auf Chlor. Ist das Salz noch chlorhaltig, so muß die Reinigung wiederholt werden. Zu dem Zweck löst man es in einer Platinschale (da heiße Sodalösung Glas stark angreift) in 50 ccm kochendem Wasser auf, wobei es in neutrales Carbonat zurückverwandelt wird, und nimmt noch einmal die Fällung als Bicarbonat vor. Das Bicarbonat ist genügend rein, sobald es mit Silbernitrat keine Reaktion oder nur eine ganz schwache Opalescenz gibt. Die reine Verbindung wird im Platintiegel auf dem Wasserbad oder im Dampftrockenschrank unter gelegentlichem Umrühren mit einem Glasstab erhitzt¹ und — sie ist jetzt größtenteils in neutrales Carbonat übergegangen — in einer gut schließenden Stöpselflasche aufgehoben. Aus diesem Material läßt sich jederzeit schnell durch stärkeres Erwärmen reines, wasserfreies Natriumcarbonat darstellen, wie man es als Urtitersubstanz braucht.

4. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Salzsäure².

Etwa 2 g gereinigtes Natriumcarbonat werden in einem offenen Wägegläschen eine Stunde lang im Aluminiumblock auf 270 bis 300° erhitzt. Das ein wenig abgekühlte, aber noch heiße Wägeglas verschließt man mit dem Schliffstopfen, stellt es im Exsiccator eine Stunde ins Wägezimmer, lüftet den Stopfen für einen Augenblick (?) und wägt es genau. Es darf hierbei nur mit reinen, trockenen Fingern angefaßt werden; wer feuchte Finger hat, bediene sich immer einer Pinzette, deren Spitzen mit dünnem Gummischlauch überzogen sind. Man wiederholt Erhitzen und Wägen und prüft auf Gewichtskonstanz.

Inzwischen hat man einen mit Chromsäuremischung gereinigten und mit Wasser sorgfältig nachgespülten 250 ccm-Meßkolben bereitgestellt, auf welchen man einen trockenen, mit einem Uhrglas bedeckten Trichter aufsetzt. Man schüttet dann aus dem abgewogenen Wägeröhrchen eine zwischen 1,25 und 1,40 g liegende Menge Natriumcarbonat vorsichtig in den Trichter, indem man das Röhrchen über dem Trichter öffnet und schließt und den Rand mit einem kleinen, trockenen, nicht haarenden Pinsel abstäubt. Die

¹ Hierbei eintretendes Schmelzen zeigt, daß die Substanz nicht aus Bicarbonat, sondern aus unverändert auskristallisierter Soda besteht.

² Da es darauf ankommt, daß die Lösung selbständig hergestellt wird, empfiehlt sich hier, statt der genau $\frac{n}{10}$ -Salzsäure Lösungen von vorgeschriebenem, von Fall zu Fall wechselnden Normalitätsfaktor (etwa zwischen 0,10 und 0,12) anfertigen und vom Assistenten durch eine Titration die Richtigkeit des Titors feststellen zu lassen.

Menge des aus dem Gläschen zu schüttenden Salzes ist leicht zu beurteilen, da man ja das Gesamtgewicht des Natriumcarbonatvorrates kennt. Zur Herstellung einer $\frac{1}{10}$ - Na_2CO_3 -Lösung wären 1,325 g erforderlich. Das Wägeröhrchen legt man wieder in den Exsiccator, um es nach einigen Minuten „zurückzuwägen“ und aus der Differenz der Wägungen die angewandte Natriumcarbonatmenge zu finden. Das Salz auf dem Trichter wird vorsichtig mit reinem, mittels Methylorange auf seine neutrale Reaktion geprüften Wasser in den Kolben hineingespült, der Trichter abgespritzt und entfernt, die entstandene Lösung gut durchgeschüttelt und genau bis zur Marke aufgefüllt. Die Sodalösung, welche danach noch gründlich durchgemischt werden muß, ist zwar nicht gerade $\frac{1}{10}$ -normal; da man aber ihren Titer genau kennt, kann man sie zum Einstellen der Salzsäure verwenden.

$\frac{1}{10}$ -Salzsäure muß im Liter 3,647 g HCl enthalten. Man stellt zunächst 1200 ccm einer etwas stärkeren Säure her. Es wird zu diesem Zweck reine konzentriertere Säure soweit verdünnt, daß sie bei Zimmertemperatur die Dichte 1,100 hat, wovon man sich mit dem Aräometer überzeugt. Von dieser Säure, die etwa 20 proz. ist, wägt man auf einer gewöhnlichen Waage 22,8 g (= 4,6 g HCl) ab und spült sie in eine auf 1 g genau tarierte Stöpselflasche von 1,5 l Inhalt über, in welche man dann noch soviel Wasser gibt, daß das Gewicht der Lösung 1200 g beträgt. Diese wird gut durchgemischt. Sie enthält im Liter 3,8 g HCl, ist also etwas stärker als $\frac{1}{10}$ -normal. Ihren Gehalt ermittelt man nun genau durch Titrieren mit der vorher dargestellten Sodalösung. Man füllt je eine Bürette mit der Soda- und Säurelösung und läßt soviel Flüssigkeit ausfließen, daß Hahn und Ablaufrohr gefüllt sind und der Meniscus genau mit der Nullmarke zusammenfällt. Dann zieht man 25 ccm der Sodalösung in einen 250 ccm-„Titrierkolben“ (d. i. ein Stehkolben mit weitem Hals) aus Jenaer oder einem anderen kein Alkali abgebendem Glas (bei allen Neutralisationstirationen zu beachten!) ab¹, fügt einen Tropfen MethylorangeLösung hinzu, stellt das Gefäß auf eine weiße Unterlage (Filtrierpapier) und läßt unter Umschwenken so lange Säure aus der zweiten Bürette zur Sodalösung fließen, bis die Gelbfärbung gerade in Rosa umschlägt. Zur scharfen Erkennung dieses Punktes bedient man sich einer Vergleichsprobe (s. S. 41) von ungefähr gleichem Volum in einem ähn-

¹ Dies geschieht hier mit der Bürette, damit man nachher „zurücktitrieren“ kann. Nach dem Ablassen aus der Bürette warte man einige Zeit und prüfe, ob nicht nachträglich noch Flüssigkeit von den Wandungen herunterfließt. Das Abmessen der zu titrierenden Lösung mit einer Pipette ist im allgemeinen genauer.

lichen Kolben. Das Volum der verbrauchten Säure wird auf $\frac{1}{100}$ ccm genau abgelesen. Man wiederholt die Titration noch mindestens zweimal, nachdem man die Büretten wieder bis zu den Nullmarken aufgefüllt hat. Aus drei Bestimmungen, welche um höchstens $\frac{5}{100}$ ccm voneinander abweichen dürfen, nimmt man das Mittel.

Um sicher zu sein, daß der Neutralisationspunkt wirklich erreicht war, füge man bei jeder Titration nach dem Ablesen des Säurevolums noch einen Tropfen Säure hinzu, durch welchen die Rosafärbung der Flüssigkeit in deutliches Rot übergehen muß. Glaubt man, bei einem Versuch zu viel Säure hinzugegeben („über-titriert“) zu haben, so lasse man noch 1 ccm Sodalösung hin-zufließen, titriere von neuem mit Säure auf Rosa und reduziere die Volume rechnerisch auf 25 ccm Soda-lösung.

Die Berechnung des Resultates der Titration soll an einem Beispiel gezeigt werden:

Man ermittelt zunächst den Normalitätsfaktor (s. S. 35) der Sodalösung. Es seien 1,3456 g Natrium-carbonat zur Herstellung der 250 ccm Lösung verwendet worden, d. h. 5,3824 g für ein Liter. Da eine $n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung im Liter $\frac{(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{2} = 53,000$ g Na_2CO_3 enthält, ist der Normalitätsfaktor unserer Lösung $= \frac{5,3824}{53,000} = 0,10155$; 1 ccm von ihr hat also den gleichen Sodagehalt wie 0,10155 ccm n -Sodalösung.

Bei drei Titrationen seien zur Neutralisation von je 25 ccm Sodalösung 24,97 ccm, 24,94 ccm und 24,95 ccm, im Mittel 24,95 ccm Salzsäure verbraucht worden. Diese Menge ist also 25 ccm unserer Sodalösung, daher $25 \cdot 0,10155 = 2,539$ ccm n -Sodalösung äquivalent. Von einer $\frac{1}{10}$ -Salzsäure hätte zur Neutralisation die zehnfache Anzahl, d. h. 25,39 ccm verbraucht werden müssen. Man erhält den Normalitätsfaktor unserer Salzsäure durch Bildung des Quotienten $\frac{2,539}{24,95} = 0,10176$.

Die Zahl lehrt uns, daß 1000 ccm unserer Salzsäure 101,76 ccm n -Salzsäure entsprechen, daß wir also 1000 ccm von ihr auf 1017,6 ccm zu verdünnen haben, um sie $\frac{1}{10}$ -normal zu machen. Weil die gewöhnlichen 1 l-Meßkolben das Zugeben von soviel Flüssigkeit zu 1000 ccm nicht gestatten, führt man die notwendige Verdünnung der Salzsäure in einem sog. Wislicenus-Meßkolben von 1100 ccm Inhalt aus¹. Bei diesem ist (s. Abb. 24) der Hals

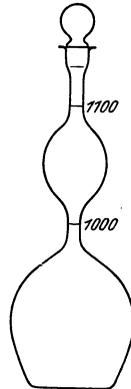


Abb. 24.
Wislicenus-
Meßkolben.

¹ Hat man keinen Wislicenuskolben zur Verfügung, so kann man sich dadurch helfen, daß man einen gewöhnlichen 1 l-Meßkolben bis zur Marke

oberhalb der 1000 ccm-Marke pipettenartig erweitert und trägt noch eine zweite 1100 ccm-Marke, von welcher hier nicht Gebrauch gemacht wird. Man füllt den Kolben mit der Salzsäure genau bis zur 1000 ccm-Marke und läßt aus einer Bürette 17,6 ccm Wasser hinzufießen. Die kräftig durchgeschüttelte Flüssigkeit gießt man in eine Stöpselflasche um und überzeugt sich durch eine neue Titration mit der Sodalösung, daß der Titer der $\frac{1}{10}$ -Salzsäure stimmt. Die Säure ist gut verschlossen aufzubewahren und vor jedem Gebrauch durchzumischen.

Es sei noch einmal besonders darauf hingewiesen, daß alles bei Temperaturen vorgenommen werden muß, welche der Eichtemperatur der Meßgefäße nahe liegen.

5. Alkalibestimmung im krystallisierten Borax¹.

Da Borsäure auf Methylorange nicht einwirkt, kann man Borate wie Carbonate alkalimetrisch bestimmen.

Man stellt sich durch Auflösen einer genau gewogenen Menge des gegebenen Borax zu einem bestimmten Volum eine Lösung bekannter Konzentration her und titriert 25 ccm mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure wieder unter Anwendung einer Vergleichslösung.

Man sucht die zu analysierenden Lösungen den benutzten Maßflüssigkeiten einigermaßen äquivalent zu machen. Von festen Stoffen, deren ungefähre Zusammensetzung man kennt, wägt man entsprechende Mengen ab. Bei Lösungen unbekanntes Gehaltes sucht man sich, z. B. durch Messen der Dichte, über ihre Stärke annähernd zu unterrichten und verdünnt sie hinreichend.

Um einen Durchschnittswert für die bei den einzelnen Krystallen schwankende Zusammensetzung des hier zu untersuchenden Krystallborax zu finden, gehe man von nicht zu wenig Material (20 g) aus. Auf welches Volum hat man also die Lösung aufzufüllen? 1 l $\frac{1}{10}$ -HCl neutralisiert

$$\frac{1}{10} \text{ Val} = \frac{20,128}{2} \text{ g Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.$$

Anzugeben: % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

mit der Lösung füllt, ihm mittels einer Pipette ein gewisses Volum, hier z. B. 50 ccm, entnimmt und die bleibenden 950 ccm mit $\frac{17,6 \cdot 950}{1000} = 16,7$ ccm Wasser verdünnt. Man begeht dabei aber einen gewissen Fehler, weil man die „auf Ausfluß“ geeichte Pipette „auf Einlauf“ benutzt.

¹ Vor dieser Analyse beginne man mit der Herstellung der $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung (Nr. 12) und der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung (Nr. 17), welche vor der Benutzung längere Zeit stehen müssen.

6. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

Die $\frac{n}{10}$ -Natronlauge muß 4,0008 g NaOH im Liter enthalten. Entsprechend dem Verfahren bei der Einstellung der $\frac{n}{10}$ -Salzsäure bereitet man zunächst etwa 1200 ccm einer etwas zu starken Lösung, ermittelt ihren Gehalt an NaOH durch Titration und verdünnt sie, so daß sie $\frac{1}{10}$ -normal wird¹.

Man wägt etwa 6 g Natriumhydroxyd („pro analysi“, in Stangen) möglichst in einem Stück auf einer gewöhnlichen Waage ab, spült es zur Beseitigung der äußeren Carbonatschicht schnell mit Wasser ab und löst es in einer tarierten Stöpselflasche in soviel Wasser, daß etwa 1200 g Lösung entstehen. Sobald sich die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, entnimmt man ihr für die einzelnen Titrationsen mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und Methylorange als Indicator mittels einer Pipette je 25 ccm, die man in einen Erlenmeyerkolben fließen läßt. Wenn drei Analysen genügend übereinstimmen, berechnet man den Normalitätsfaktor der Natronlauge und damit das Verhältnis, in welchem sie noch zu verdünnen ist. Wenn z. B. 25,94 ccm $\frac{n}{10}$ - = 2,594 ccm n-Salzsäure die 25 ccm Natronlauge neutralisierten, so ist der Normalitätsfaktor für letztere = $2,594/25 = 0,10376$. Zur Umwandlung in eine $\frac{n}{10}$ -Lauge sind daher 1000 ccm im 1100 ccm-Wislicenus-Meßkolben noch mit 37,6 ccm Wasser zu verdünnen.

Man prüft den Titer der $\frac{n}{10}$ -Natronlauge noch einmal mit der $\frac{n}{10}$ -Salzsäure. Beide Lösungen sollen jetzt gerade „aufeinander eintreten“, d. h. gleiche Volume müssen sich eben neutralisieren.

Die so gewonnene $\frac{n}{10}$ -Lauge ist carbonathaltig. Da die Kohlensäuremenge aber nicht groß ist, stört sie den Farbumschlag bei der Titration mit Methylorange kaum. Will oder muß man bei einer Analyse Phenolphthalein als Indicator verwenden, so müssen die Lösungen durch Erhitzen von Kohlensäure befreit werden (vgl. Aufgabe 8), oder aber man hat sich einer kohlenstofffreien Lauge zu bedienen. Als solche eignet sich Barytlösung, welche carbonatfrei ist, solange sie klar bleibt. Man stellt sie her, indem man von käuflichem, krystallisierten Bariumhydroxyd, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, etwa 20% mehr als berechnet (wegen des hohen Carbonatgehaltes) in Wasser löst und nach mehrtägigem Stehen die klare Lösung vom Carbonatniederschlag in die mit einem Gummistopfen verschlossen zu haltende Vorratsflasche abhebert. Man bestimmt

¹ Natürlich braucht man hier und bei den weiteren Maßanalysen nicht durchaus $\frac{n}{10}$ -Lösungen, sondern kann auch mit annähernd $\frac{n}{10}$ -Lösungen arbeiten, wodurch man die Herstellung der Lösungen vereinfacht, die Berechnung der Analysenresultate etwas umständlicher macht.

Titer und Normalitätsfaktor der Lösung, sieht aber von einer genauen Einstellung auf $\frac{1}{10}$ -Normalität ab, weil die Lauge dabei wieder Kohlendioxyd aufnehmen würde. — Die Barytlauge läßt sich auch durch eine mit Bariumchlorid carbonatfrei gemachte und filtrierte Natronlauge ersetzen.

7. Titration einer verdünnten Schwefelsäure.

Es ist der H_2SO_4 -Gehalt einer vom Assistenten ausgegebenen Säure zu bestimmen. Dazu hat man diesem, wie künftig stets, sobald eine Lösung zur Analyse in Empfang genommen werden soll, eine trockene Ausgabepipette¹ (s. Anhang) und einen 100 ccm-Meßkolben zu übergeben. Die erhaltene Lösung füllt man auf 100 ccm auf und verwendet davon, wenn nichts Anderes vorgeschrieben wird, für die einzelne Bestimmung je 25 ccm. Das abzugebende Resultat ist ebenfalls auf 25 ccm zu berechnen.

Die Titration wird mit Methylorange als Indicator mittels $\frac{1}{10}$ -Lauge und Vergleichslösung ausgeführt, indem man von Rosa auf Gelb titriert.

Anzugeben: H_2SO_4 in 25 ccm.

8. Titration einer verdünnten Schwefelsäure mit Phenolphthalein als Indicator.

Die gegebene Säure wird auf 100 ccm verdünnt und in eine Bürette gefüllt.

Man zieht 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge in einen 250 ccm-Titrierkolben ab, setzt wenige Tropfen Phenolphthalein zu und läßt soviel Schwefelsäure hinzufließen, daß die rote Flüssigkeit gerade entfärbt wird. Nun erhitzt man den Kolben auf einem Drahtnetz einige Minuten bis zum schwachen Kochen der Lösung. Hierbei erfolgt wieder Rotfärbung, da die — auf Phenolphthalein ja kräftig wirkende — Kohlensäure ausgetrieben wird. Man entfärbt die Flüssigkeit durch vorsichtiges Zugeben von Säure, kocht sie wieder etwa eine Minute lang, setzt weiter Säure zu, falls sie sich von neuem röten sollte, und wiederholt dies, bis die Lösung dauernd farblos bleibt. Weitgehendes Eindampfen ist dabei zu vermeiden; nötigenfalls ersetzt man das fortgekochte Wasser.

Anzugeben: H_2SO_4 in 25 ccm.

¹ Oder wo derartige Pipetten nicht in Gebrauch sind, eine trockene Hahnbürette mit aufgesetztem Trichter. Bürette und Pipette sind unnötig, wenn die Flaschen, in denen die Lösungen aufbewahrt werden, mit Ablaufbüretten fest verbunden sind.

9. Stufenweise Titration der Phosphorsäure.

Verfahren: Sobald bei der Neutralisation der an und für sich stark sauren dreibasischen Phosphorsäure das erste Wasserstoffatom neutralisiert ist, steigt p_H auf 4,4, wobei Methylorange von Gelb in Rot umschlägt. Die Säure verhält sich also diesem Indicator gegenüber einbasisch. Nach der Neutralisation des zweiten Wasserstoffatoms erhöht sich p_H weiter auf 9,6. Dieser Punkt läßt sich mit Hilfe von Phenolphthalein erkennen, wenn man dessen Umschlaggebiet von dem gewöhnlichen Wert $p_H = 8$ durch NaCl-Zusatz zu höherem p_H verschiebt.

Ausführung: Von der gegebenen, auf 100 ccm aufgefüllten Lösung werden 20 ccm in einem 250 ccm-Titrierkolben mit Methylorange auf den Farbton einer Vergleichslösung titriert, die aus 0,05-molarer NaH_2PO_4 -Lösung mit der gleichen Menge Indicator hergestellt ist. Weitere 20 ccm titriert man mit Phenolphthalein auf Rosa, setzt soviel Natriumchlorid hinzu, daß die Lösung etwa 10proz. ist (hierbei verschwindet die Rosafärbung?), und titriert weiter bis zur schwachen Rosafärbung. Damit ist die Neutralisation des zweiten Wasserstoffatoms erreicht.

Ist die verwendete Lauge stärker carbonathaltig, so wird zur Titration der zweiten Stufe etwas mehr davon verbraucht als bei der ersten Stufe (?). Anzugeben: H_3PO_4 in 25 ccm a) nach der ersten, b) nach der zweiten Titration.

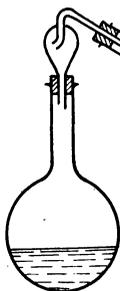
10. Bestimmung des Stickstoffes in einer Kaliumnitratlösung als Ammoniak.

Verfahren: Man reduziert das Nitrat in alkalischer Lösung mit Devardascher Legierung (Al-Cu-Zn) zu Ammoniak und treibt dieses durch Kochen in eine Vorlage über, welche eine bekannte, zur Neutralisation des Ammoniaks mehr als hinreichende Menge $\frac{n}{10}$ -Salzsäure enthält. Durch Zurücktitrieren der nicht gebundenen Säure mittels $\frac{n}{10}$ -Natronlauge ist das überdestillierte Ammoniak zu bestimmen.

Ausführung: Der gegebenen, auf 100 ccm aufgefüllten Lösung entnimmt man für jede Bestimmung mit einer Pipette 25 ccm. Man läßt diese in einen 500 ccm-Rundkolben fließen, auf welchem man mittels eines dicht schließenden, durchbohrten Gummistopfens einen Destillationsaufsatz befestigt, welcher verhütet, daß bei der Destillation Tröpfchen der alkalischen Flüssigkeit vom Dampfstrom in den Kühler und die Vorlage mitgerissen werden (s. Abb. 25).

Zwei andere Gummistopfen verbinden das Rohr des Vorstoßes mit einem Liebig'schen Kühler und diesen mit einer geeigneten Vorlage, die ein Zurücksteigen des Destillates verhindert. In die Vorlage gibt man genau 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und so viel Wasser, daß die Öffnung eben abgeschlossen ist.

Nachdem der Apparat aufgebaut ist, verdünnt man die Flüssigkeit im Rundkolben mit etwa 200 ccm Wasser, läßt 6–8 g Ätznatron in den Kolben gleiten, schwenkt ihn bis zu dessen Lösung um, gibt 5 ccm Alkohol hinzu (um das Schäumen zu verringern),



fügt 2 g gepulverte Devardasche Legierung hinzu und verbindet den Kolben sofort mit dem Aufsatz, damit kein Ammoniak entweichen kann.

Zur Reduktion des Nitrates läßt man den Kolben $\frac{1}{2}$ Stunde ruhig stehen, erwärmt ihn dann auf einem Drahtnetz mit einem Bunsenbrenner und destilliert etwa 100 ccm ab.

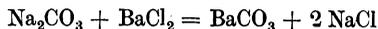
Abb. 25. Apparat für die Destillation des Ammoniaks.

Nach Beendigung der Destillation nimmt man die Vorlage ab und titriert die überschüssige Säure mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Methylorange zurück bis zum Farbton einer Vergleichslösung, die außer dem Indicator 1–2% Ammoniumchlorid enthält.

Anzugeben: N in 25 ccm.

11. Bestimmung von Natriumcarbonat neben -hydroxyd.

Verfahren: Man bestimmt in einem Teil der NaOH und Na_2CO_3 enthaltenden Lösung den gesamten Alkaligehalt durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und Methylorange. Ein anderer Teil dient zur Titration des freien Alkalis. Man versetzt ihn mit einem Überschuß von Bariumchloridlösung; dabei wird alles in der Lösung vorhandene Carbonat nach der Gleichung



als unlösliches Bariumcarbonat ausgefällt, während an der Menge des in Lösung befindlichen Hydroxydes nichts geändert wird. Man titriert die alkalische Lösung, ohne sie zu filtrieren, in der Kälte mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator. Sie entfärbt

sich, sobald alles Hydroxyd neutralisiert ist. Bedingung für gutes Gelingen der Analyse ist, daß man die Salzsäure sehr langsam zu der kräftig umgerührten oder geschüttelten Lösung fließen läßt, da sie anderenfalls Bariumcarbonat auflösen würde. Die Möglichkeit, die Titration so vorzunehmen, erklärt sich dadurch, daß auch die Kohlensäure, welche aus dem Bariumcarbonat freigemacht wird, sobald etwas mehr als die zur Neutralisation der freien Base erforderliche Menge Salzsäure hinzugegeben ist, in der Kälte das Phenolphthalein entfärbt.

Ausführung: Jede Titration ist zweimal mit je 20 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten gegebenen Lösung auszuführen. Das zum Auffüllen benutzte Wasser wird zuvor durch Auskochen vom gelösten Kohlendioxyd befreit und wieder abgekühlt. Ohne diese Vorsichtsmaßregel erhält man ganz verkehrte Ergebnisse.

Die Bestimmung des Gesamtalkalis erfolgt wie bei den früheren Analysen.

Die Titration des freien Alkalis nimmt man in einem Erlenmeyerkolben vor. Zu den 20 ccm Lösung fügt man zunächst eine neutral reagierende Auflösung von 0,5 g Bariumchlorid in 5 ccm Wasser und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung. Bei der Titration läßt man die $\frac{n}{10}$ -Salzsäure äußerst langsam, zum Schluß nur tropfenweise, zufließen und schüttelt den Kolben fortgesetzt kräftig, so daß sein Inhalt wirklich durchgemischt, nicht nur in Drehung versetzt wird. Das Verschwinden der Rotfärbung zeigt das Ende der Titration an.

Die Differenz des gesamten und des freien Alkalis ergibt die Menge der an Kohlensäure gebundenen Base.

Anzugeben: Na_2CO_3 , NaOH in 25 ccm.

Nach den Lehrbüchern unterrichtete man sich noch über die folgenden Anwendungen der Neutralisations-Maßanalyse:

Bestimmung von Borsäure, von Essigsäure in Acetaten, von Schwefelsäure in Sulfaten mittels Benzidin, von Carbonat neben Bicarbonat, von Erdalkalicarbonat, von Stickstoff in organischen Verbindungen.

Oxydations- und Reduktionsverfahren.

Das Wesen der Oxydations- und Reduktions-Maßanalysen beruht darauf, daß der zu bestimmende Stoff eine Oxydation oder Reduktion erfährt, deren Ende leicht zu erkennen ist. Es werden dabei, wie schon oben auseinandergesetzt wurde, Lösungen

als normal bezeichnet, von denen 1 l 8,000 g Sauerstoff (äquivalent 1,008 g Wasserstoff) abzugeben oder aufzunehmen vermag.

Wichtige, hierher gehörende Verfahren sind die Permanganatverfahren, die Jodometrie und Bromometrie, die im folgenden behandelt werden.

Die Permanganatverfahren (Manganometrie).

Als Titerflüssigkeit dient bei den Permanganatverfahren hier eine $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung. KMnO_4 wirkt in saurer Lösung, wie es fast ausschließlich benutzt wird, als kräftiges Oxydationsmittel, indem es selbst zu Mangan II-Salz reduziert wird. Da dieses in genügender Verdünnung farblos erscheint, verschwindet die Permanganatfarbe, wenn man Permanganatlösung zu der Lösung einer oxydierbaren Substanz fließen läßt. Ist letztere vollständig oxydiert, so bewirkt schon der erste weiter zugesetzte Tropfen $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung eine deutlich erkennbare Rosafärbung¹ der Flüssigkeit. Ein Indicator ist dabei also unnötig.

Die Reaktionsgleichung lautet



d. h. das positiv siebenwertige Mangan geht in zweiwertiges über². Im Sinn der atomistischen Auffassung der Elektrizität ist ein m Wasserstoffatom eine positive Ladung äquivalent; auch diese Überlegung führt zu dem schon früher gezogenen (S. 34) Schluß, daß eine normale KMnO_4 -Lösung im Liter $\frac{1}{5}$ Grammatom Mangan, also $\frac{(\text{KMnO}_4)}{5} = 31,61$ g Permanganat, eine $\frac{1}{10}$ -normale Lösung 3,161 g KMnO_4 enthalten muß.

Bei allen Titrationen mit KMnO_4 hat man der Reinheit des verwendeten Wassers und der übrigen Reagentien große Aufmerksamkeit zu widmen, da verschiedene Stoffe, z. B. organische Substanzen (Staub u. dgl.), Ammoniak, Schwefelwasserstoff, welche als Verunreinigungen oft vorhanden sind, vom Permanganat oxydiert werden. Auch bei der Herstellung der $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung sind deshalb besondere Vorsichtsmaßregeln zu beobachten (vgl. Aufgabe 12).

Titrationen mit KMnO_4 werden am besten in schwefelsaurer Lösung vorgenommen; bei Gegenwart von Salzsäure wird unter

¹ Selbst noch bei $\frac{n}{20}$ -Lösungen, wie sie auch gebraucht werden.

² Über die Formulierung von Oxydations- und Reduktionsreaktionen auf Grund der positiven und negativen Wertigkeiten s. Böttger: Qualitative Analyse, S. 124—149, und die Abhandlung von Duparc, Rogovine u. Wenger: Helvet. chim. acta 11, 577 (1928).

Umständen auch diese zu Chlor oxydiert. Die Erscheinung läßt sich durch Zugeben von viel Mangan II-Salz zur Lösung vermeiden. Bei Aufgabe 13 wird hierauf näher eingegangen.

Im folgenden sind eine Reihe von Stoffen zusammengestellt, welche mit Hilfe der Permanganatverfahren bestimmt werden können. Einzelheiten über die verschiedenen Verfahren, von denen einige später praktisch auszuführen sind, findet man in den Lehrbüchern. An dieser Stelle soll nur auf die große Vielseitigkeit in der Anwendung der Manganometrie hingewiesen werden:

Oxalsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Ameisensäure, Chlor- säure, Schwefelwasserstoff, Chromsäure, Perkohlensäure, Perschwefelsäure, Wasserstoffperoxyd, Eisen, Kalium-Eisen II- und -Eisen III-cyanid, zweiwertiges Mangan, Calcium, Uran, Cer, Titan, Braunstein, Mennige, Hydroxylamin, Traubenzucker u. a.

Als Urtitersubstanzen für die erste Einstellung der $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung sind u. a. Oxalsäure, Natriumoxalat, reines metallisches Eisen und Eisen II-ammoniumsulfat (Mohrsches Salz) zu verwenden. Hier benutzt man zu diesem Zweck Natriumoxalat, das sich am leichtesten rein darstellen läßt.

12. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung.

Wie früher stellt man zunächst eine etwas zu starke Lösung her, titriert sie mit $\frac{n}{10}$ -Oxalatlösung und verdünnt sie auf $\frac{1}{10}$ -Normalität.

Das Wasser, welches dabei Verwendung finden soll, wird erst gereinigt, sofern nicht schon ein destilliertes Wasser zur Verfügung steht, von dem 1 l beim Versetzen mit 20 ccm 50proz. Schwefelsäure, 1 g Mangan II-sulfat und einem Tropfen $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung mindestens 2 Minuten lang erkennbar rosa gefärbt bleibt. In einen 3 l-Rundkolben, dessen Halsende trichterförmig gestaltet ist, s. Abb. 26¹, gibt man $2\frac{1}{2}$ l destilliertes Wasser, löst etwa 5 g KMnO_4 und 2 g Ätznatron darin auf und erhitzt es zum Sieden (Siedesteinchen!). Mittels des gebogenen, den Trichter

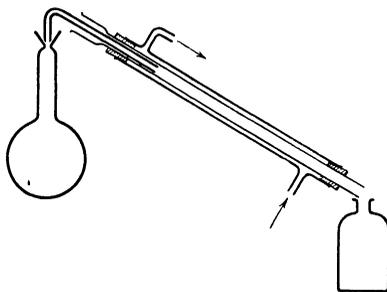


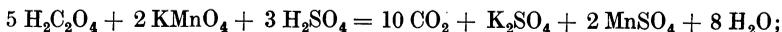
Abb. 26. Apparat zur Herstellung reinen Wassers.

¹ Der Kühler ist in Abb. 26 zur Erhöhung der Deutlichkeit verhältnismäßig größer gezeichnet als Kolben und Flasche.

gerade verschließenden Glasrohres verbindet man den Kolben mit dem absteigenden Kühler. Das Rohr muß ein Stück in den wasserumflossenen Teil des Kühlerrohres hineinreichen (?). In dem Trichter kondensiert sich etwas Wasser, so daß ein genügender Abschluß erreicht wird (der Apparat ist vom Assistenten zu entleihen). Als Vorlage dient eine 3 l-Stöpselflasche, welche man mit Chromsäuregemisch und destilliertem Wasser gereinigt hat. Die ersten 100 ccm des überdestillierten Wassers verwirft man, nachdem man sie zum Ausspülen der Flasche benutzt hat. Die Destillation wird unterbrochen, wenn noch etwa 50—100 ccm Wasser im Kolben sind. Das destillierte, reine¹ Wasser, welches unbeschadet seiner Brauchbarkeit durch mitgerissene Tröpfchen der Permanganatlösung in der dicken Schicht eben erkennbar rosa gefärbt sein kann, wenn etwas schnell destilliert wurde, hebt man gut verschlossen auf und schützt es vor Berührung mit organischen Stoffen. Die Destillation wird noch einmal zur Gewinnung des Wassers wiederholt, welches bei der Bereitung der $\frac{n}{10}$ -Oxalatlösung gebraucht wird.

Man löst 7,2 g des käuflichen, meist recht reinen Kaliumpermanganates in einer $2\frac{1}{2}$ l-Stöpselflasche, die man mit Chromsäure und dem reinen Wasser ausgespült hat, in 2200 g² reinem Wasser (d. h. im Liter 3,3 g; eine $\frac{n}{10}$ -Lösung erfordert 3,161 g). Man filtriert die Lösung durch ein Glasfilter in eine zweite $2\frac{1}{2}$ l-Stöpselflasche und läßt sie darin 48 Stunden stehen, damit aller etwa aus den Permanganatkrystallen herstammende Staub oxydiert wird. Nach Ablauf dieser Zeit füllt man eine Bürette mit der Lösung. Permanganatlösungen dürfen nur in Glashahnbüretten (?) benutzt werden, deren Hahn mit möglichst wenig Vaseline gefettet ist. Nach dem Gebrauch sind die Büretten sofort zu entleeren (die übriggebliebene Permanganatlösung wegschütten, nicht in die Vorratsflasche zurückgießen!) und mit Salzsäure und Wasser auszuspülen (?).

Jetzt bestimmt man den Gehalt der KMnO_4 -Lösung mit Hilfe einer $\frac{n}{10}$ -Natriumoxalatlösung. Zwischen beiden vollzieht sich bei Gegenwart von Schwefelsäure die Reaktion



eine $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung oxydiert also das gleiche Volum der $\frac{n}{10}$ -Oxalatlösung. Etwa 7 g „Natriumoxalat nach Sörensen“ (beim Assistenten) werden in einem offenen Wägegglas eine Stunde im

¹ „Reines“ Wasser bezeichnet in diesem Abschnitt das wie oben geprüfte oder über KMnO_4 destillierte.

² Man stellt gleich 2 l der $\frac{n}{10}$ -Lösung her, da sie später noch wiederholt gebraucht wird.

Dampftrockenschrank getrocknet. Man läßt eine Stunde im Exsiccator abkühlen, wägt $\frac{1}{10}$ Val,

$$\text{das ist } \frac{(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{20} = 6,698 \text{ g,}$$

in einem 100 ccm-Becherglas ab und spült das Oxalat vorsichtig durch einen Trichter quantitativ in einen 1000 ccm-Meßkolben, fügt 1 g Quecksilberchlorid¹ hinzu und bringt die Lösung auf 1000 ccm. Man gibt 25 ccm der Lösung in einen 200 ccm-Titrierkolben, versetzt mit 20 ccm 20proz. Schwefelsäure, verdünnt mit etwa 75 ccm reinem, siedend heißen Wasser und läßt sofort unter Umschütteln nicht zu schnell² so lange Permanganatlösung hinzufließen, bis die Flüssigkeit, die auf 60 bis 70° zu halten ist, mindestens $\frac{1}{2}$ Minute schwach rosa bleibt. Die ersten Tropfen Permanganatlösung werden nur langsam entfärbt; später verläuft die Reaktion glatt, nachdem sich nämlich genügend Mangan II-Salz gebildet hat, das als Katalysator wirkt. Über den Reaktionsmechanismus vgl. Kolthoff, „Die Praxis der Maßanalyse“, S. 272.

Die Berechnung des Resultates und die Herstellung der $\frac{n}{10}$ -KMnO₄-Lösung durch Verdünnen in einem 1100 ccm-Wislicenus-Meßkolben erfolgt entsprechend den früheren ähnlichen Aufgaben. Man bereitet sich sogleich ein zweites Liter $\frac{n}{10}$ -Lösung (s. o.).

Die $\frac{n}{10}$ -KMnO₄-Lösung bewahrt viele Monate hindurch ihren Titer unverändert, wenn man sie vor Verunreinigungen und Licht schützt.

13. Bestimmung des Eisens in einer salzsauren Eisen III-Lösung.

Verfahren: Das Eisen wird mit Zinn II-chloridlösung zu Eisen II-Salz reduziert und mit Permanganat titriert, nachdem das überschüssige Zinn II-chlorid mittels Quecksilber II-chloridlösung oxydiert (?) worden ist. Ohne weitere Vorsichtsmaßregeln würde durch das Permanganat auch ein Teil der Salzsäure oxydiert werden. Da Permanganat auf verdünnte Salzsäure bei Abwesenheit von Eisen II-Salz nicht einwirkt, muß man schließen, daß bei der Reaktion vorübergehend entstehende, alsbald wieder zerfallende höhere Oxydstufen des Eisens³ Chlorwasserstoff zu Chlor

¹ Wodurch die Oxalatlösung haltbarer wird.

² Bei zu schnellem Zugeben der Permanganatlösung kann sich Mangandioxyd abscheiden, welches nicht mehr zu entfernen ist. Dies ist bei allen Titrationen mit Permanganat zu beachten.

³ Die Bildung solcher „Primäroxyde“ ist für viele ähnliche Reaktionen nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht.

oxydieren. Diese die Analyse störende Nebenreaktion wird ausgeschaltet, wenn man die zu titrierende Eisenlösung mit einem großen Überschuß von ManganII-Salz, am zweckmäßigsten Mangan II-sulfat, versetzt. Die Wirkung erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß es das höher oxydierte Eisen reduziert, ehe dieses Chlorwasserstoff oxydieren kann. Das nach dieser Annahme auftretende höhere Manganoxyd zerfällt offenbar alsbald wieder, indem es weiteres zweiwertiges Eisen oxydiert¹.

Die gelbe Farbe des entstehenden EisenIII-chlorides erschwert die Erkennung des Endpunktes der Titration erheblich. Dagegen läßt sich die Rosafärbung mit fast derselben Schärfe wie bei salzsäurefreien Lösungen beobachten, wenn man der Flüssigkeit eine reichliche Menge Phosphorsäure zusetzt, wodurch die gelbe Lösung infolge Bildung farbloser Eisen-Komplexsalze entfärbt wird.

Ausführung: Von der gegebenen, auf 100 ccm aufgefüllten salzsauren EisenIII-Lösung verwendet man für jede Titration 25 ccm. Diese versetzt man in einem 1 l-Becherglas mit 25 ccm 2 n-Salzsäure. Zu der zum Sieden erhitzten Lösung gibt man tropfenweise ZinnII-chloridlösung (25 g reines kristallisiertes $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; mit 10 ccm Salzsäure von der Dichte 1,19 versetzt, mit Wasser auf 100 ccm gebracht) bis zur völligen Entfärbung. Nach dem Zusetzen des Reduktionsmittels wartet man jedesmal einige Sekunden; ein größerer Überschuß an Zinnchlorid ist zu vermeiden. Die farblose Flüssigkeit wird mit 100 ccm Wasser und 10 ccm kaltgesättigter QuecksilberII-chloridlösung versetzt, wobei sich nur weißes, seidenglänzendes QuecksilberI-chlorid, nicht aber graues Quecksilber abscheiden darf (?), mit Wasser auf etwa 750 ccm verdünnt und nach Zugeben von 10 ccm 20 proz. ManganII-sulfatlösung und 10 ccm 2 n-Schwefelsäure titriert. Man läßt die Permanganatlösung unter Umrühren mit einem Glasstab in vollem Strahl in die Flüssigkeit fließen, bis diese deutlich gelb gefärbt ist, setzt dann 15 ccm der käuflichen 25 proz. Phosphorsäurelösung und weiter langsam Permanganatlösung hinzu, bis die Rosafärbung eine halbe Minute lang bestehen bleibt. Bei längerem Warten verschwindet die Farbe wieder infolge der Einwirkung des Permanganates auf das QuecksilberI-chlorid.

Bei der Titration stärker salzsaurer Lösungen sind entsprechend größere Mengen von ManganII-sulfat und Phosphorsäure zuzusetzen.

¹ Vgl. Treadwell: Quantitative Analyse, 10. Aufl. (1922), S. 520 bis 523.

Zur Reduktion der EisenIII-Salzlösungen lassen sich auch andere Reduktionsmittel, z. B. naszierender, durch metallisches Zink oder Cadmium entwickelter Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff, verwenden.

Anzugeben: Fe in 25 ccm.

14. Bestimmung des zwei- und dreiwertigen Eisens im Magneteisenstein (Fe_3O_4).

Verfahren: In einer Lösung, welche EisenII- und EisenIII-Salz enthält, läßt sich die Menge des ersteren unmittelbar, diejenige des gesamten Eisens nach der vollständigen Reduktion bestimmen. Die Differenz beider Zahlen ergibt den Gehalt der Lösung an dreiwertigem Eisen. Dieses Verfahren wird hier zur Analyse des in Säuren löslichen Magnetits benutzt.

Ausführung: Das Erz wird (s. den allgemeinen Teil) im Diamantmörser zerstoßen und im Achatmörser in kleinen Portionen zu staubfeinem Pulver verrieben, bis keine metallisch glänzenden Teilchen mehr darin zu erkennen sind. Nur bei sehr feiner Zerteilung löst sich das Mineral schnell und vollständig in Säure. Das Pulver, von welchem man $1\frac{1}{2}$ bis 2 g herstellt, wird im Exsiccator aufgehoben.

Man wägt etwa 0,3 g des Minerals aus einem Wägeröhrchen in einen 200 ccm-Rundkolben hinein und übergießt es mit 40 ccm konzentrierter (8 n-) Salzsäure, in welche man einige Sodakristalle wirft, um die Hauptmenge der Luft aus dem Kolben zu verdrängen. Man stellt den Kolben schräg, erhitzt die Flüssigkeit zu schwachem Sieden, bis keine oder nur wenige ungefärbte Teilchen (Gangart) ungelöst vorhanden sind, kühlt sie wieder ab und titriert sie nach Zugabe von 30 ccm Mangan II-sulfatlösung, 25 ccm Phosphorsäurelösung und Schwefelsäure (vgl. Nr. 13).

Zur Bestimmung des Gesamteisens löst man ungefähr 0,2 g Pulver in 50 ccm 10 proz. Salzsäure auf und führt die Analyse wie bei Aufgabe 13 durch.

Anzugeben: % Fe^{II} und % Fe^{III} .

15. Titration einer Wasserstoffperoxydlösung.

Die Reaktionsgleichung lautet



Man verdünnt 10 ccm der gegebenen Wasserstoffperoxydlösung auf 100 ccm, versetzt 10 ccm dieser Lösung in einem 300 ccm-Erlen-

meyerkolben mit etwa 100 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und titriert sie.

Anzugeben: %-Gehalt der Lösung¹ an H_2O_2 .

16. Bestimmung des Calciums in einer Calciumchloridlösung.

Verfahren: Das Calcium wird in essigsaurer Lösung mit Natriumoxalat ausgefällt und der Oxalatüberschuß mit Permanganat zurücktitriert.

Ausführung: Mit der auf 100 ccm gebrachten Lösung füllt man eine Bürette. Dicht daneben bringt man eine zweite, mit der $\frac{1}{10}$ -Oxalatlösung gefüllte Bürette an, so daß man beide Lösungen in dasselbe, mit einem Uhrglas bedeckte 200 ccm-Becherglas fließen lassen kann. In diesem erwärmt man 10 ccm 2n-Ammoniumacetatlösung und 1 ccm Eisessig zu gelindem Sieden und läßt in die dauernd schwach siedende Flüssigkeit tropfenweise und gleichzeitig je 25 ccm der Calciumchlorid- und der Oxalatlösung einfließen. Die Konzentration der Calciumchloridlösung war so gewählt, daß die Lösung nach dem Verdünnen etwa $\frac{1}{10}$ -normal, also der Oxalatlösung äquivalent ist². Bei der Ausfällung tritt daher niemals ein beträchtlicher Überschuß an Calcium oder Oxalat auf. Diese „Fällung bei äußerster Verdünnung“ hat den Vorteil, sehr einheitliche und grobkristallinische Niederschläge zu liefern.

Schließlich gibt man, erst weiter tropfenweise, später schneller, noch 25 ccm Oxalatlösung hinzu, macht mit 2 ccm konzentrierter Ammoniaklösung alkalisch, kühlt die Lösung ab und gießt sie durch einen Trichter in einen 250 ccm-Meßkolben. Man spült Becherglas und Trichter gründlich nach, wobei es natürlich nichts ausmacht, wenn Spuren des Niederschlages zurückbleiben, und füllt auf. Nach sorgfältigem Durchschütteln wird die Flüssigkeit durch ein trockenes (?) 9 cm-Filter in ein ebenfalls trockenes Becherglas filtriert. Ist das Filtrat anfangs nicht ganz klar, so verwirft man die ersten 20–30 ccm. Von dem klaren Filtrat pipettiert man 100 ccm ab und titriert darin das überschüssige Oxalat nach Zugeben von 20 ccm 20proz. Schwefelsäure bei 60–70°.

Anzugeben: Ca in 25 ccm.

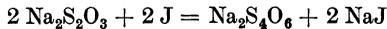
Die Permanganatlösung ist für spätere Analysen aufzuheben.

¹ Deren Dichte gleich derjenigen des reinen Wassers angenommen werden kann.

² Weiß man nichts über die zu bestimmende Calciummenge, so ermittelt man diese zunächst durch eine Vortitration ungefähr und ändert die Konzentration der Lösung so, daß beide Titrierflüssigkeiten annähernd äquivalent werden.

Die Jodometrie.

Die Jodometrie beruht auf der Reaktion zwischen freiem Jod und Natriumthiosulfat, wobei sich nach der Gleichung



Jodid und Tetrathionat bilden. Da die Farbe einer verdünnten Jodlösung so schwach ist, daß sie nicht erlaubt, den Endpunkt der Reaktion ohne weiteres zu erkennen, benutzt man als Indicator Stärkelösung. Diese gibt mit sehr verdünnten Jodlösungen bei Gegenwart von Jodid eine so starke Blaufärbung, daß sie einer der empfindlichsten in der Maßanalyse verwendeten Indicatoren ist.

Man titriert auch bei der Jodometrie fast immer mit $\frac{n}{10}$ -Lösungen. Die $\frac{n}{10}$ -J-Lösung, eine Auflösung von Jod in Kaliumjodidlösung, enthält $\frac{(\text{J})}{10} = 12,69$ g Jod, die $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung $\frac{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5 \text{H}_2\text{O})}{10} = 24,82$ g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$ im Liter.

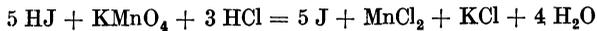
Die Jodometrie gestattet, ähnlich wie die Manganometrie, außerordentlich vielseitige Anwendungen. Stoffe, welche Jodwasserstoff zu Jod oxydieren oder Jod zu Jodwasserstoff reduzieren, können jodometrisch bestimmt werden. Um einen Überblick über den Umfang der jodometrischen Verfahren zu ermöglichen, sind im folgenden eine Anzahl Beispiele für den ersten und zweiten Fall zusammengestellt. Der Jodometrie sind zugänglich: freie Halogene, Bromide, Jodide, Hypochlorite, Chlorate, Chromate, Permanganate, Peroxyde und viele andere hohe Oxyde, Ozon, Eisen III-Salze, Kupfer II-Salze; Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, Arsen III-oxyd, Antimon III-oxyd, Zinn II-Salze, Formaldehyd und auch alle Säuren (Freimachen von Jod aus Jodid-Jodat-Gemisch).

Die Einstellung der Ausgangslösungen kann z. B. erfolgen, indem man den Titer der Jodlösung mit reinem Arsenoxyd als Urtitersubstanz ermittelt oder indem man zunächst die Thiosulfatlösung einstellt. Als Urtitersubstanzen sind im letzteren Falle reine Stoffe zu benutzen, welche die Gewinnung einer Jodlösung von bekanntem Gehalt, meist durch Oxydation überschüssigen Jodwasserstoffes, erlauben. Dafür sind außer gereinigtem, sublimierten Jod auch Kaliumjodat, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat und Kaliumbromat brauchbar.

Weil man eine $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung besitzt, bedient man sich ihrer hier zur Titerstellung der $\frac{n}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und verknüpft so manganometrische und jodometrische Methoden miteinander.

17. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Man stellt zunächst wieder eine etwas zu konzentrierte Thiosulfatlösung her, ermittelt ihren Titer und verdünnt sie auf $\frac{1}{10}$ -Normalität. Die Titration erfolgt mit Hilfe einer Jodlösung von bekanntem Gehalt, welche man durch Zusammenbringen der $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung mit überschüssigem Jodwasserstoff nach der Gleichung



erhält.

Man löst 31 g reines Natriumthiosulfat, welches chlorid- und sulfatfrei sein soll (Prüfung!), unter Zugeben von 10 ccm Amylalkohol (zur Verhütung von Zersetzungen durch Bacterien) zu 1200 ccm (im Liter also 26 g; die $\frac{n}{10}$ -Lösung erfordert 24,82 g). Ist das zur Verfügung stehende Thiosulfat nicht rein genug, so krystallisiert man davon zunächst 50 g einmal aus heißem Wasser um und trocknet es in dünner Schicht zwischen Filtrierpapier 24 Stunden an freier Luft. Die Thiosulfatlösung läßt man mindestens 48 Stunden stehen, ehe man sie weiterbehandelt, weil sie ihren Titer in den ersten Tagen etwas zu ändern pflegt (z. B. durch die Wirkung der gelösten Kohlensäure).

Die als Indicator erforderliche Stärkelösung stellt man sich am bequemsten durch Auflösen von 1 g der käuflichen „löslichen Stärke“ in 200 ccm kochendem Wasser und Filtrieren her. Um Gärung zu verhüten, sterilisiert man die Lösung mit 0,1 g Sublimat.

Hat man „lösliche Stärke“ nicht zur Verfügung, so verreibt man 3 g gewöhnliche Stärke möglichst fein, rührt sie mit kaltem Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an und gießt diesen in $\frac{1}{2}$ l kochendes Wasser. Man unterbricht das Kochen nach einigen Minuten und filtriert die Lösung nach längerem Stehen durch ein Faltenfilter. Mit etwas Zinkchloridlösung läßt sie sich haltbarer machen. Sie muß durch Spuren Jod rein blau gefärbt werden. Man verwendet für die einzelne Titration etwa 1 ccm Stärkelösung.

Zur Einstellung der Thiosulfatlösung löst man 2 g reines Kaliumjodid in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben in 50 ccm Wasser und säuert die Lösung mit 10 ccm 10 proz. Salzsäure an. Erfolgt hierbei Jodabscheidung (Prüfung einer Probe mit Stärkelösung!), so ist entweder die Salzsäure chlorhaltig oder das Kaliumjodid unbrauchbar (Jodatgehalt). Nun macht man durch Zugeben von 25 ccm $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung die äquivalente Menge Jod frei, titriert

die braune Flüssigkeit mit der Thiosulfatlösung zunächst, bis sie schwach gelb gefärbt ist, dann nach Hinzufügen von Stärkelösung, bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwindet. Man berechnet den Normalitätsfaktor der Thiosulfatlösung und verdünnt sie im Wislicenus-Meßkolben auf $\frac{1}{10}$ -Normalität.

18. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und einer Kaliumjodidlösung.

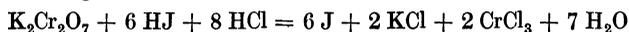
Man löst in einem Wislicenus-Meßkolben 20 g reines Kaliumjodid in 25 ccm Wasser auf und fügt 14,3 g (d. i. im Liter 13 g anstatt der für die $\frac{n}{10}$ -Lösung berechneten 12,69 g) auf der gewöhnlichen Waage abgewogenes käufliches Jodum resublimatum hinzu. Wenn das Jod (als KJ_3) in Lösung gegangen ist, bringt man das Volum der Flüssigkeit auf 1100 ccm und bestimmt ihren Jodgehalt durch Titrieren mit der $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. Die Stärkelösung wird dabei wieder erst zugesetzt, wenn die braune Jodfarbe fast verschwunden ist. Sobald man darüber im klaren ist, in welchem Verhältnis die Jodlösung verdünnt werden muß, damit sie $\frac{1}{10}$ -normal wird, nimmt man mit einer Pipette aus dem Meßkolben so viel Flüssigkeit heraus, daß das Volum des Restes genau 1 l ist, und fügt die berechnete Menge Wasser hinzu. Dieses gegen die früheren Versuche etwas abgeänderte Verfahren zeigt den Zweck der 1100 ccm-Marke am Wislicenus-Meßkolben. Es ist nur anzuwenden, wenn es gelingt, mit den für die Titerbestimmung zur Verfügung stehenden 100 ccm Lösung den Gehalt der letzteren mit Sicherheit zu ermitteln. Man nehme, um dieses Ziel zu erreichen, für die erste Titration nur 20 ccm und hat dann noch genügend Lösung, um 3 Analysen mit je 25 ccm durchführen zu können.

Die jodometrische Bestimmung oxydierender Stoffe erfolgt, indem man diese auf überschüssige saure Kaliumjodidlösung wirken läßt und die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titrieren mit der Thiosulfatlösung bestimmt. Man stellt sich hierzu eine annähernd $\frac{1}{5}$ -normale KJ-Lösung her, indem man 17 g reines Kaliumjodid zu 500 ccm auflöst (berechnet sind 16,60 g). Diese Lösung ist gemeint, wenn bei den folgenden Analysen von „Kaliumjodidlösung“ die Rede ist. Sie ist wie die Jodlösung unter Lichtabschluß aufzubewahren, weil Tageslicht aus Kaliumjodidlösungen Jod abscheidet.

19. Titration einer Kaliumdichromatlösung.

In einem 500 ccm-Becherglas versetzt man 20 ccm der Dichromatlösung mit ungefähr 25 ccm Kaliumjodidlösung, 50 ccm

10 proz. Salzsäure und etwa 200 ccm Wasser und titriert das nach der Gleichung



ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung.

Die Lösung wird hier stark verdünnt, weil der Farbenumschlag von Blau in schwach Grün, die Farbe der Chrom III-Lösung, so leichter zu erkennen ist. Die Titration liefert nur dann ein richtiges Ergebnis, wenn das Verdünnen mit Wasser erst nach dem Vermischen der reagierenden Stoffe ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KJ , HCl) erfolgt. Sobald nämlich vor Zugeben der Säure verdünnt wird, treten Schwierigkeiten auf, die durch den Einfluß der H^+ -Konzentration auf die Geschwindigkeit der hier in Betracht kommenden Reaktionen zu erklären sind.

Anzugeben: Cr in 25 ccm.

20. Titration einer Arsen III-oxydlösung.

Arsentrioxyd wird durch Jod zu Arsensäure oxydiert. Die Reaktion, welche nach



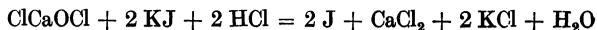
erfolgt, ist praktisch quantitativ, sobald die entstehende Jodwasserstoffsäure durch Alkali neutralisiert wird, während sie in stark saurer Lösung umgekehrt verläuft. Da Alkalihydroxyd und -carbonat selbst Jod binden, nimmt man die jodometrische Bestimmung der arsenigen Säure in bicarbonathaltiger Lösung vor.

20 ccm Arsenlösung werden mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, mit Natronlauge schwach alkalisch und mit Salzsäure eben sauer gemacht. Dann fügt man 50 ccm einer 5 proz., mit Kohlendioxyd behandelten (?) Natriumbicarbonatlösung hinzu und titriert mit der $\frac{n}{10}$ -Jodlösung nach Zugeben von Stärke auf schwach Blau.

Anzugeben: As in 25 ccm.

21. Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk.

3,55 g Chlorkalk werden auf der gewöhnlichen Waage schnell abgewogen, in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen, dünnen Brei verrieben und in einen 250 ccm-Meßkolben gespült, den man bis zur Marke auffüllt und gut durchschüttelt. 25 ccm der trüben Flüssigkeit läßt man zu 100 ccm Kaliumjodidlösung fließen, säuert mit 10 ccm starker Salzsäure an und titriert das nach der Gleichung



ausgeschiedene Jod. Jedem Atom Jod entspricht ein Atom wirksames Chlor.

Anzugeben: Prozente wirksames Chlor; ihre Zahl ist gleich der Zahl der Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung, welche man bei der Titration verbraucht hat (?).

Durch passende Wahl der „Ei nwaage“ läßt sich die Rechnung bei vielen Maßanalysen in ähnlicher Weise vereinfachen, wovon die technische Analyse häufig Gebrauch macht.

22. Analyse des Braunsteins nach Bunsen.

Verfahren: Eine große Zahl höherer Oxyde, z. B. Braunstein, Bleidioxid, Mennige, Chrom-, Selen-, Tellur-, Molybdänsäure u. a., welche mit Salzsäure Chlor entwickeln, können jodometrisch bestimmt werden, indem man sie mit überschüssiger Salzsäure kocht, das entweichende Chlor quantitativ in einer Kaliumjodidlösung auffängt und das in Freiheit gesetzte Jod titriert.

Die Zersetzungsgleichung lautet z. B. für Braunstein

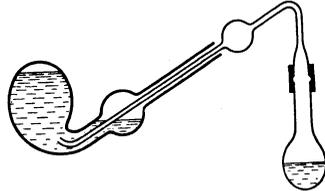
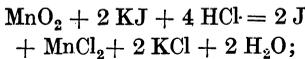


Abb. 27. Bunsenscher Apparat für die Bestimmung des Braunsteins.

2 Atome Jod entsprechen also einem Atom „wirksamem Sauerstoff“.

Bunsen hat für die praktische Anwendung des Verfahrens einen einfachen Apparat angegeben (s. Abb. 27; vom Assistenten auszuleihen)¹. Er besteht aus einem Korbchen von 50 ccm Inhalt, an welches ein mit einer Kugel versehenes Gasentbindungsrohr durch ein Stück Gummischlauch luftdicht angesetzt werden kann; eine Retorte von 200 ccm Inhalt, deren Hals an einer Stelle aufgeblasen ist, dient als Vorlage zur Aufnahme der Kaliumjodidlösung, während das Erhitzen der Substanz mit Salzsäure in dem Korbchen erfolgt.

Ausführung: Man wägt aus einem Wägeröhrchen etwa 0,2 g feingepulverten Braunstein in das trockene Korbchen des Bunsenschen Apparates hinein und übergießt ihn mit 15 ccm 25 proz. Salzsäure. Dann schließt man sofort das Gasentbindungsrohr mittels des Gummischlauches an, so daß Glas an Glas stößt, und schiebt

¹ Es sind viele Abänderungen vorgeschlagen. Ganz zweckmäßig ist ein seitlicher Hahn am Gasentbindungsrohr, der mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung steht und vorübergehend geöffnet wird, wenn Flüssigkeit aus der Vorlage zurückzusteigen droht.

das Rohr in die in umgekehrter Stellung befindliche Retorte (wie die Abbildung es zeigt), deren Bauch man vorher vollständig mit Kaliumjodidlösung gefüllt hat. Die Retorte ist in einer Stativklammer so lose befestigt, daß man sie leicht drehen kann. Nun erhitzt man die Salzsäure im Kölbchen ganz allmählich. Dabei entweicht Chlor in die Vorlage hinein. Die gleichzeitig übergetriebene Luft entfernt man von Zeit zu Zeit durch Umdrehen der Retorte. In dem Maße, wie die Chlorentwicklung nachläßt, erwärmt man stärker, schließlich bis zum langsamen Sieden der Flüssigkeit (Schornstein am Brenner!) und kühlt gleichzeitig die Vorlage durch Einstellen in kaltes Wasser. Wenn alle Luft aus dem Kölbchen und Rohr verdrängt ist, entsteht durch die Kondensation der Dämpfe in der Vorlage ein knatterndes Geräusch. Ist die Flüssigkeit auf etwa $\frac{1}{3}$ eingekocht, so beendet man die Destillation, indem man die Verbindung zwischen Kölbchen und Rohr löst, ohne die Heizflamme zu entfernen. Diese muß während der ganzen Operation vor Zug geschützt werden, damit die in der Vorlage befindliche Lösung nicht zurücksteigt.

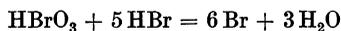
Man kühlt die Retorte vollständig ab und spült ihren Inhalt¹ in ein 500 ccm-Becherglas, über welchem man auch das Gasableitungsrohr auswäscht. Sollte sich an den Wandungen der Retorte Jod ausscheiden, welches durch Wasser schwer zu beseitigen ist, so benutze man zum Auswaschen zunächst Kaliumjodidlösung. Mit der Titration des Jods in der braunen Flüssigkeit wird die Analyse beendet.

Anzugeben: % MnO_2 im Braunstein.

Die Thiosulfatlösung wird für Analyse 51 aufgehoben.

Die Bromometrie.

Bromometrisch lassen sich Stoffe bestimmen, die durch Brom oder Kaliumbromat in salzsaurer Lösung zu oxydieren sind. Die Bromsäure wird zu Bromwasserstoff reduziert. Im geringsten Überschuß gibt sie nach



freies Brom, dessen Auftreten an der Zerstörung eines als Indicator dienenden Azofarbstoffes, z. B. Methylorange, erkannt wird.

Für die Oxydation mit freiem Brom stellt man sich eine Bromlösung von bekanntem Gehalt her, indem man aus $\frac{n}{10}$ -Bromatlösung mit überschüssigem Bromid und Säure das Halogen nach obiger Gleichung in Freiheit setzt. Bei der Titration erkennt man

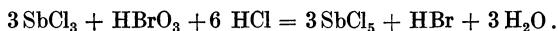
¹ Ist dieser noch warm, so verdampft dabei Jod.

das Auftreten unverbrauchten Broms wie vorher. Oder man arbeitet mit überschüssigem Brom und bestimmt dessen Überschuß jodometrisch.

Bromometrisch sind z. B. zu bestimmen: Arsen, Antimon, Zinn, Jodid, Hydrazin, Hydroxylamin, Sulfit, Sulfid, Thiosulfat, phosphorige Säure, Phenole, Kresole, Anilin, Oxychinolin und mit dessen Hilfe Aluminium, Magnesium, Zink und verschiedene andere Metalle (vgl. Analyse 51).

23. Titration einer Antimon-III-chloridlösung.

Verfahren:



Ausführung: Man trocknet etwa 3 g Kaliumbromat „pro analysi“ (vom Assistenten) $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 100° und löst $\frac{(\text{KBrO}_3)}{60} = 2,7836$ g zum Liter.

25 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Antimonchloridlösung werden im Titrierkolben mit 10 ccm konz. Salzsäure und 2 Tropfen Methylorangefärbung versetzt, auf 60° erwärmt und langsam unter dauerndem kräftigen Umschwenken mit der Bromatlösung bis zur Entfärbung titriert. Besonders gegen Ende der Reaktion darf das Bromat nur tropfenweise zugesetzt werden, damit keine vorzeitige Zerstörung des Farbstoffes erfolgt. Falls die Farbe doch schon im Laufe der Titration abbläßt, fügt man noch einen Tropfen Methylorangefärbung hinzu.

Anzugeben: Sb in 25 ccm.

Die Bromatlösung wird noch für die Aufgaben 42 und 51 gebraucht.

Fällungsverfahren.

Als Fällungsverfahren faßt man eine Reihe maßanalytischer Verfahren zusammen, die sich nur darin gleichen, daß durch die Reaktion zwischen Titerlösung und analysierter Substanz Niederschläge gebildet werden.

Der Endpunkt mancher Fällungstitrationsen wird wie bei den anderen Verfahren an Farbänderungen erkannt. Gelegentlich sind es auch die Fällungserscheinungen selbst, Auftreten oder Ausbleiben eines Niederschlages, welche dazu dienen. Kann man die Prüfung auf eine Substanz aus bestimmten Gründen nicht in der titrierten Flüssigkeit selbst ausführen, so entnimmt man dieser einen Tropfen und bringt ihn auf einer geeigneten Unterlage (Uhrglas, Filtrierpapier) mit dem Reagens in Berührung (Tüpfelverfahren).

24. Jodometrische Bestimmung des Kupfers in einer Kupfersulfatlösung.

Eine neutrale oder schwach schwefelsaure KupferII-Lösung reagiert mit überschüssiger Kaliumjodidlösung quantitativ nach der Gleichung



indem unlösliches, weißes KupferI-jodid gebildet wird.

Zu 25 ccm der Kupfersulfatlösung gibt man in einer 100 ccm-Stöpselflasche 10 ccm einer 10proz. Kaliumjodidlösung und schüttelt die verschlossene Flasche einige Minuten kräftig durch. Darauf titriert man das ausgeschiedene Jod gleich in der Flasche mit Thio-sulfatlösung. Hierbei verwendet man frisch hergestellte Stärke-lösung ohne Sublimatzusatz.

Anzugeben: Cu in 25 ccm.

Die Gay-Lussacsche Silberbestimmung.

Läßt man zu einer salpetersauren Silberlösung eine zur vollständigen Fällung nicht hinreichende Menge Salzsäure- oder Chloridlösung tropfen, so entsteht ein Niederschlag von Silberchlorid, der sich beim Schütteln schnell zusammenballt und absetzt. Fügt man zu der klaren, über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit weitere Chloridlösung hinzu, so bildet sich von neuem eine Trübung von Silberchlorid. Sie bleibt erst aus, sobald alles Silber gefällt ist. Indem man diesen Punkt genau feststellt und sich einer Chloridlösung von bekanntem Gehalt bedient, kann man den Silbergehalt einer Lösung, natürlich auch umgekehrt unter Benutzung einer titrierten Silberlösung ein Chlorid, genau bestimmen¹.

Dieses klassische, von Gay-Lussac angegebene Verfahren ist besonders in Münzlaboratorien u. dgl. zum „Probieren“ von Silberlegierungen in Gebrauch.

Man geht von einer $\frac{n}{10}$ -Natriumchloridlösung aus, welche man durch Auflösen besonders gereinigten Kochsalzes gewinnt.

Die Titration neutraler Silber- und Halogenlösungen kann durch Verwendung von Kaliumchromatlösung als Indicator bequemer gestaltet werden (Mohrsches Verfahren). Ein Silberüberschuß ist dann an der Bildung des roten Silberchromats zu erkennen.

Bei der empfindlicheren Titration mit einem „Adsorptionsindicator“² setzt man der Flüssigkeit einen Farbstoff (Fluorescein,

¹ Über die Änderung der Ag⁺-Konzentration während der Titration vgl. Kolthoff: Die theoretischen Grundlagen der Maßanalyse S. 40—43.

² Vgl. Kolthoff: Ebenda, S. 104—108.

Eosin) zu, der bei dem geringsten Überschuß von Silberion in der Lösung vom Halogensilber mit charakteristischer Farbe adsorbiert wird (vgl. Aufgabe 25).

25. Einstellung einer $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung mit einer $\frac{n}{10}$ -Natriumchloridlösung.

Man erhitzt etwa 8 g fein pulverisiertes Natriumchlorid „pro analysi“ (vom Assistenten) in einer mit einem Uhrglas bedeckten Platinschale bis zum schwachen Glühen des Platins und Aufhören des Knisterns und löst davon $\frac{1}{10}$ Val = 5,844 g zum Liter. Andererseits stellt man im Wislicenuskolben eine Lösung von 19 g neutral reagierendem Silbernitrat in 1100 ccm Wasser her. Mit dieser Lösung werden 25 ccm der Natriumchloridlösung, der 3—4 Tropfen einer 0,2proz. alkoholischen Fluoresceinlösung zugesetzt wurden, in einem Titrierkolben unter dauerndem Schütteln titriert, bis sich der weiße Silberchloridniederschlag plötzlich rosa färbt und dadurch die Anwesenheit eines Ag-Überschusses angezeigt wird. Zusetzen eines Tropfens Chloridlösung muß den Niederschlag wieder entfärben. Nach Ermittlung des Titers der Silbernitratlösung verdünnt man diese auf $\frac{1}{10}$ -Normalität und prüft die Richtigkeit des Titers.

26. Titration einer salpetersauren Silbernitratlösung nach Gay-Lussac.

Zu 25 ccm der Lösung werden in einer 200 ccm-Stöpselflasche 25 ccm Wasser und zur ersten ungefähren Ermittlung des Silbergehaltes $\frac{n}{10}$ -Natriumchloridlösung unter kräftigstem Schütteln $\frac{1}{2}$ ccm-weise hinzugesetzt, bis ein weiteres halbes ccm keine Trübung mehr hervorruft¹. Zur nun folgenden genauen Titration weiterer 25 ccm läßt man 1 ccm Chloridlösung weniger als vorher auf einmal zufließen und schüttelt den Flascheninhalt, bis sich der Niederschlag ganz zusammengeballt hat. Man lüftet den Stopfen, spült die daran haftende Lösung in die Flasche zurück und gibt einen Tropfen $\frac{n}{10}$ -NaCl-Lösung zu der geklärten Flüssigkeit. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so fährt man mit dem tropfenweisen Zusetzen der Kochsalzlösung fort, solange er sich noch deutlich vermehrt. Darauf wiederholt man das Schütteln, fügt einen neuen Tropfen NaCl-Lösung hinzu, schüttelt wieder und wiederholt dies, bis ein weiterer Tropfen keine Trübung mehr verursacht. Der letzte

¹ Zusatz von einigen Tropfen reinen Äthers vor dem Schütteln beschleunigt das Zusammenballen des Niederschlages.

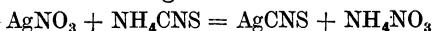
Tropfen wird bei der Ablesung der Bürette nicht berücksichtigt. Da Silberchlorid in Wasser etwas löslich ist (2 mg im Liter bei 20°) und eine gesättigte AgCl-Lösung mit einer Chloridlösung noch eine Trübung gibt, wie es das Massenwirkungsgesetz fordert, so hat man ohnein einen allerdings sehr kleinen Überschuß an Kochsalzlösung verbraucht.

Bei der Wiederholung der Titration läßt man von vornherein ein dem hier ermittelten nahekommendes Volum der Kochsalzlösung zur Silberlösung fließen.

Anzugeben: Ag in 25 ccm.

Die Volhardsche Silber- und Halogenbestimmung.

Das Volhardsche Verfahren benutzt als Maßflüssigkeit $\frac{n}{10}$ -Lösungen von Silbernitrat und Ammonium- oder Kaliumrhodanid, als Indicator eine EisenIII-Lösung. Während beim Versetzen der salpetersauren, eisenIII-haltigen Silberlösung mit Rhodanidlösung zunächst nach der Gleichung



unlösliches, weißes Silberrhodanid ausfällt, bewirkt der geringste Überschuß an Rhodanid eine leicht wahrzunehmende Rotfärbung der bis dahin farblosen, über dem Niederschlag stehenden Lösung infolge Bildung von EisenIII-rhodanid. Die Titrationen werden in Porzellanschalen vorgenommen, weil der Farbenumschlag darin besonders scharf zu erkennen ist.

Das Volhardsche Verfahren dient zur Bestimmung von Stoffen, welche mit Silber in Salpetersäure unlösliche Niederschläge geben, in erster Reihe der Halogenwasserstoffe und der Blausäure. Man versetzt die Analysenlösung mit einem Überschuß der $\frac{n}{10}$ -Silberlösung und titriert das gelöst bleibende Silber mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanidlösung zurück („Resttitration“).

Vor dem Gay - Lussacschen hat das Volhardsche Verfahren den Vorzug der schnelleren Ausführbarkeit, vor dem Mohrschen den der Anwendbarkeit auf saure Lösungen.

Erfolgt das Zurücktitrieren des Silberüberschusses in Gegenwart des Silberchloridniederschlags, so entsteht ein besonders bei der Bestimmung kleiner Chlormengen fühlbarer Fehler dadurch, daß sich das Silberchlorid mit dem Rhodanion zum schwerer löslichen Silberrhodanid umsetzt. Genauere — etwas höhere — Chlorwerte erhält man, wenn man das gefällte Silberchlorid vor dem Zurücktitrieren entfernt. Dabei entsteht allerdings ein anderer Fehler, weil das Silberchlorid adsorbiertes Silberion mitnimmt. Man korrigiert ihn empirisch, indem man von der gefundenen Chloridmenge 0,7% abzieht.

27. Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung.

Man löst 9,0 g reines und trockenes Ammoniumrhodanid im Wislicenus-Meßkolben zu 1100 ccm (die Lösung enthält also im Liter 8,2 g, die $\frac{n}{10}$ -Lösung 7,611 g).

20 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung verdünnt man in einer 300 ccm-Porzellanschale mit 100 ccm Wasser und versetzt die Flüssigkeit mit etwa 2 ccm kaltgesättigter Eisenammoniakalaun-Lösung und so viel ausgekochter Salpetersäure, daß die braune Farbe des Alauns verschwindet (?). Nun läßt man unter fortwährendem Rühren mit einem Glasstab die Rhodanidlösung hinzufließen, bis die Lösung plötzlich einen rötlichen Farbton annimmt.

Man berechnet den Normalitätsfaktor der Rhodanidlösung, verdünnt sie auf $\frac{1}{10}$ -Normalität, nachdem man ihr Volum auf genau 1000 ccm gebracht hat, und prüft ihren Titer noch einmal mit der Silberlösung.

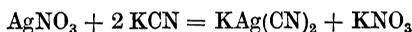
28. Titration einer salpetersauren Natriumchloridlösung.

In einem 100 ccm-Meßkolben versetzt man 25 ccm der aufgefüllten Lösung mit 40 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung, schüttelt bis zum Zusammenballen des Niederschlages, füllt auf 100 ccm auf und läßt das Silberchlorid sich absetzen. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit pipettiert man vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurühren, 50 ccm ab und titriert den Überschuß an Silber mit $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung zurück, indem man sonst genau wie bei Aufgabe 27 verfährt.

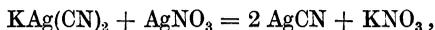
Anzugeben: Cl in 25 ccm (mit der oben angeführten Korrektur).

Die Bestimmung der Blausäure im Kaliumcyanid.

Läßt man Silbernitratlösung zu einer Kaliumcyanidlösung fließen, so tritt anfangs keine Fällung ein, da sich nach der Gleichung



lösliches Kaliumsilbercyanid bildet. Ist jedoch alles Kaliumcyanid in das komplexe Salz verwandelt, so bewirkt weiteres Zusetzen von Silberlösung die Reaktion



die Flüssigkeit trübt sich durch Abscheidung von Silbercyanid. Da dieser Punkt gut zu beobachten ist, kann man lösliche Cyanide auf die geschilderte Weise mit Silberlösung von bekanntem Gehalt einigermaßen genau titrieren. Die Trübung wird bei Anwesenheit von Natriumchlorid noch besser sichtbar.

Nach der ersten Gleichung entsprechen einem Molekül Silbernitrat zwei Moleküle Blausäure oder Kaliumcyanid.

29. Analyse des technischen Cyankaliums¹.

Man wägt ein Stück des zur Untersuchung gegebenen Cyankaliums im Gewicht von 0,4—0,5 g in einem verschlossenen weiten Wäggläschen genau ab, löst es in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben unter Zugeben von etwas Natronlauge und einigen Tropfen 2n-Natriumchloridlösung in 100 ccm Wasser und titriert mit der $\frac{n}{10}$ -Silberlösung unter fortwährendem Schütteln des Kolbens, bis in der Lösung eine bleibende Trübung auftritt, deren Erkennen man sich durch eine dunkle Unterlage, z. B. von schwarzem Glanzpapier erleichtert.

Die Analyse hat man mehrere Male mit Proben verschiedener Stücke des Cyankaliums vorzunehmen, um möglichst ein dem Durchschnittswert entsprechendes Resultat zu finden.

Anzugeben: % KCN im Cyankalium².

Beispiel für ein Tüpfelverfahren.

30. Titration einer Zinklösung mit Kalium-Eisen II-cyanid.

Verfahren: Man fällt das Zink in schwach saurer Lösung mittels $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung von bekanntem Gehalt als unlösliches, weißes $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Sobald beim „Tüpfeln“ mit einer Lösung von Uranylнитrat, $UO_2(NO_3)_2$, die kräftig braune Farbe des Uranyl-Eisen II-cyanides, $(UO_2)_2Fe(CN)_6$, auftritt, befindet sich überschüssiges Eisen II-cyanid in der Lösung, und die Titration ist beendet.

Die $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung wird mit reinem Zink eingestellt.

Die Titration kann nur bei weißem Licht (am besten Tageslicht) vorgenommen werden.

Ausführung: a) Herstellung der Kalium-Eisen II-cyanidlösung.

Zwischen 10 und 11 g reines Stangen-zink werden auf 1 cg genau abgewogen und im Wislicenus-Meßkolben in 50 ccm 8 n-Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit 50 g Ammoniumchlorid versetzt und so weit verdünnt, daß sie im Kubikzentimeter genau 10 mg Zink enthält. Der Salmiakzusatz bewirkt, daß sich später

¹ Vorsicht wegen der Giftigkeit!

² Die gefundene Zahl kann größer als 100 sein, wenn das Cyankalium Natriumcyanid enthält.

der Kalium-Zink-Eisen II-cyanid-Niederschlag rasch zusammenballt und absetzt.

Etwa 50 g Kalium-Eisen II-cyanid „pro analysi“, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$, löst man zum Liter.

50 ccm der Zinklösung werden in einem 750 ccm-Erlenmeyerkolben mit 10 ccm 2 n-Salzsäure angesäuert, mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und nach Entfernen der Flamme schnell mit der Eisencyanidlösung titriert. Man läßt von dieser aus der Bürette zunächst 40 ccm, danach je 1 ccm zufließen, schüttelt den Kolben jedesmal kräftig um, wartet mehrere Sekunden, bringt einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Glasstab auf eine weiße Unterlage (glasierte Porzellanplatte mit Vertiefungen, Uhrglas auf Papier oder dgl.) und fügt einen Tropfen 1proz. Uranyl-nitratlösung hinzu. Deutliche Braunfärbung zeigt die Anwesenheit überschüssigen Eisencyanides an. Bleibt sie aus, so fügt man wie vorher kubikzentimeterweise weiter Eisencyanidlösung zur zinkhaltigen Flüssigkeit, bis beim Tüpfeln die braune Farbe auftritt.

Gute Ergebnisse werden nur erhalten, wenn man durch kräftiges Schütteln dafür sorgt, daß sich das zunächst ausfallende Zink-Eisencyanid quantitativ in Kalium-Zink-Eisencyanid umwandelt, wenn man die Titration schnell durchführt und wenn die Flüssigkeit heiß bleibt. Nötigenfalls erhitzt man sie noch einmal zum Sieden.

Die erste Titration liefert einen angenäherten Wert. Durch weitere Bestimmungen, bei welchen man die Eisencyanidlösung zuletzt $\frac{1}{10}$ -ccm-weise zufließen läßt, ermittelt man den Titer der letzteren genauer. Die Fehlergrenze entspricht etwa $\frac{1}{10}$ ccm Eisencyanidlösung oder 1 mg Zink. Dieses Titrierverfahren zeichnet sich mehr durch Einfachheit als durch Genauigkeit aus.

Man berechnet den empirischen „Zinkfaktor“ der Kalium-Eisencyanidlösung, d. i. die einem Kubikzentimeter entsprechende Zinkmenge.

b) Titrieren der gegebenen, schon ammoniumchloridhaltigen Zinklösung.

Die Analyse wird mit 25 ccm Lösung wie bei a) ausgeführt. Die 25 ccm enthalten etwa ebensoviel Zink wie die vorher titrierten 50 ccm, so daß die Zinkkonzentration in beiden Fällen annähernd gleich ist.

Zusammensetzung des Eisencyanidniederschlages und Analysenresultat ändern sich etwas mit dem Verdünnungsgrad der analysierten Lösungen.

Anzugeben: Zn in 25 ccm.

III. Gewichtsanalyse.

Allgemeines.

Einige Beispiele sollen die wichtigsten bei der Gewichtsanalyse verwendeten Verfahren erläutern:

Das Natriumchlorid in einer reinen Kochsalzlösung ermittelt man durch Eindampfen der Lösung und Wägen des Rückstandes.

Den Wassergehalt einer Substanz findet man, indem man sie auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher das Wasser sich verflüchtigt. Man ermittelt dessen Menge durch Bestimmen der Gewichtsabnahme, welche die Substanz erfahren hat, oder dadurch, daß man es, z. B. in einem passenden Absorptionsmittel, auffängt und wägt.

Gold bestimmt man in einer Lösung durch Fällen mit Eisen II-Lösung; das abgeschiedene Metall wird abfiltriert und gewogen.

Kupfer schlägt man aus einer Kupferlösung durch den elektrischen Strom an einer Platinelektrode als Metall nieder und erfährt seine Menge aus der Gewichtszunahme der Elektrode.

Barium wird aus seiner Lösung durch Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und auch in dieser Form gewogen.

Mangan scheidet man als Ammonium-Mangan-Phosphat ab und wägt es, nachdem es durch Glühen des Niederschlages in Manganpyrophosphat übergeführt ist.

Das Ausfällen von Substanzen durch Reagentien (und Elektrizität) ist das allgemeinste Hilfsmittel zur quantitativen Trennung verschiedener Stoffe voneinander. Vielfach sind dabei dieselben Reaktionen wie bei der qualitativen Analyse zu gebrauchen; es kommt hier aber mehr darauf an, daß sie quantitativ und einheitlich verlaufen. Um die Abscheidung von Niederschlägen möglichst vollständig zu machen, verwendet man im allgemeinen einen Überschuß des Fällungsreagens (Massenwirkungsgesetz!) oder setzt der Lösung geeignete, die Löslichkeit herabdrückende Stoffe, z. B. Alkohol, zu.

Außer durch die Löslichkeit der gefällten Stoffe können bei der Analyse auch dadurch Fehler veranlaßt werden, daß die Niederschläge fremde Substanzen „mitreißen“. Häufig handelt es sich dabei um mechanische Einschlüsse, wie etwa Krystalle Mutterlauge enthalten, in anderen Fällen um Bildung fester Lösungen oder um Adsorptionerscheinungen, vielfach aber auch um chemische Verbindungen, z. B. bei der Fällung von Bariumsulfat in Gegenwart von Eisensalzen, wobei komplexe Eisenschwefelsäuren in Form ihrer Bariumsalze mitausfallen.

Es sind also keineswegs qualitative Reaktionen ohne weiteres für die quantitative Analyse zu gebrauchen; in der Regel ist zunächst eine eingehende Untersuchung ihrer Fehlerquellen und die Ausarbeitung genauer Vorschriften für deren Vermeidung erforderlich. Diese Vorschriften, für welche die folgenden Übungsaufgaben Beispiele geben, müssen sorgfältig befolgt werden, wenn man gute Ergebnisse erzielen will.

Den allgemeinen Teil lese man wiederholt und sehe ihn vor jeder Analyse daraufhin durch, was von dem dort Gesagten für die betreffende Bestimmung in Betracht kommt, da in der Folge nicht mehr darauf hingewiesen wird.

Zur Entgegennahme des meist als Lösung ausgegebenen Analysenmaterials hat man dem Assistenten, sofern bei den einzelnen Analysen nichts anderes bemerkt ist, wieder einen 100 ccm-Meßkolben und nötigenfalls zwei reine und trockene Ausgabebüretten (s. Anhang)¹ zu übergeben. Die empfangene Lösung ist auf 100 ccm aufzufüllen.

Die Resultate beider gleichzeitig ausgeführten Analysen sind abzugeben.

31. Bestimmung von Chlor und Natrium in einer neutralen Lösung von Natriumchlorid und Natriumsulfat.

Verfahren: a) Cl als AgCl nach Fällern mit AgNO₃ in schwach salpetersaurer Lösung und Trocknen bei 130°;

b) Na als Na₂SO₄ nach Eindampfen der Lösung mit H₂SO₄ und schwachem Glühen.

Ausführung: a) Chlorbestimmung.

20 ccm der gegebenen Lösung werden in einem mit Ausguß versehenen 300 ccm-Becherglas auf 100 ccm verdünnt und mit 10 ccm verdünnter, chlorfreier (Prüfung!) Salpetersäure versetzt. Dann gibt man unter Umrühren, wobei ein Verspritzen der Lösung zu vermeiden ist, langsam an einem Glasstab entlang $\frac{n}{5}$ — $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung zu der Flüssigkeit, bis sich der entstehende Niederschlag augenscheinlich nicht weiter vermehrt. Man darf die Silberlösung nicht zu konzentriert und auch nicht in größerem Überschuß anwenden, weil das Silberchlorid leicht Silbernitrat einschließt, welches aus dem sich schnell zusammenballenden Niederschlag später nicht mehr entfernt werden kann. Weiter ist die Einwirkung hellen Tageslichtes auf das Silberchlorid zu verhindern, indem man

¹ Vgl. S. 48, Anm. 1.

das Becherglas mit Papier umhüllt. Man erwärmt nun die Flüssigkeit unter wiederholtem Umrühren auf dem Wasserbad und prüft, nachdem sie sich durch Absetzen des Silberchlorides geklärt hat, mit einigen Tropfen Silberlösung auf Vollständigkeit der Fällung. Darauf läßt man sie im Dunkeln erkalten.

Inzwischen hat man nach der früher (S. 16) gegebenen Vorschrift einen Porzellanfiliertiegel hergerichtet und nach dem Trocknen bei 130° gewogen. Durch ihn dekantiert man jetzt die Flüssigkeit, ohne den Niederschlag aufzurühren, indem man sie an einem Glasstab gegen die Wand des Tiegels fließen läßt. Man füllt den Tiegel bis höchstens $\frac{1}{2}$ cm unterhalb des Randes. Um zu verhindern, daß die Flüssigkeit außen am Becherglas herunterfließt, fettet man den Außenrand des Ausgusses ein wenig ein. Darauf behandelt man das Silberchlorid im Becherglas unter Umrühren mit 20 ccm kaltem, durch einige Tropfen Salpetersäure angesäuerten (?) Wasser, läßt es sich vollständig absetzen und dekantiert die Flüssigkeit wieder durch den Tiegel. Das Dekantieren mit 20 ccm salpetersäurehaltigem Wasser wird noch einmal wiederholt und dann der Niederschlag selbst in den Tiegel gebracht. Man rührt ihn mit wenig, durch Salpetersäure schwach sauer gemachtem Wasser auf und spült ihn am Glasstab, den man jetzt, falls er nicht mit Gummibändern befestigt ist, zwischen Mittel- und Zeigefinger der auch das Becherglas haltenden linken Hand nimmt, in den Tiegel, wobei man durch Spritzen mit der Spritzflasche nachhilft. Die am Glas haftenden Silberchloridteilchen werden durch leichtes Reiben mit einer über einen Glasstab gezogenen, zuvor mit Natronlauge ausgekochten Gummifahne entfernt. Das Becherglas, in welches man einige Kubikzentimeter Wasser gegeben hat, ist dabei schräg zu halten, so daß der Niederschlag nur unter Wasser mit dem Gummi in Berührung kommt. Anderenfalls würde er an der Gummifahne kleben bleiben.

Das Silberchlorid wird nun völlig ausgewaschen, indem man den Tiegel, dabei dessen Wandung abspülend, zu etwa $\frac{1}{3}$ mit angesäuertem Wasser füllt und dieses so langsam absaugt, daß es nur tropfenweise abfließt. Man setzt das Auswaschen¹ fort, bis 5 ccm Filtrat nach dem Zugeben von Salzsäure klar bleiben. Dann wäscht man das Chlorid noch einmal mit reinem Wasser und einige Male mit wenigen Kubikzentimetern Alkohol und trocknet es im Aluminiumblock bei 130° bis zur Gewichtskonstanz. Man erhitzt $\frac{3}{4}$ Stunde, wägt den Tiegel, nachdem er eine Stunde im Chlorcalcium-Exsiccator im Wägezimmer ge-

¹ Gegen Ende des Auswaschens kann sich das Filtrat schwach trüben, weil das in Wasser etwas lösliche Silberchlorid wieder ausgefällt wird(?).

standen hat, erwärmt noch einmal $\frac{1}{2}$ Stunde, wägt nach einer Stunde von neuem und wiederholt dies nötigenfalls, bis das Gewicht auf 0,2 mg konstant bleibt.

Das bei der zweiten Bestimmung gefällte Silberchlorid wird nach Beendigung der ersten Analyse in denselben Tiegel filtriert, nachdem man dessen Inhalt ausgeschüttet und den Tiegel, ohne ihn weiter zu reinigen, neu gewogen hat.

b) Natriumbestimmung.

25 ccm Lösung werden in einem ausgeglühten und gewogenen Platin- oder Quarz-Fingertiegel¹ auf dem Wasserbad² zur Trockene gebracht (Porzellanringe oder mit Filtrierpapier umwickelte Metallringe!). Das Eindampfen geht in Platingefäßen wegen der besseren Wärmeleitfähigkeit schneller als in Quarz- und Porzellingefäßen. Man nimmt den Tiegel vom Wasserbad, sobald der Inhalt ganz trocken geworden ist, und wägt ihn nach 10 Minuten auf 1 cg genau, um einen Anhalt für die zur Umwandlung der Natriumsalze in Sulfat notwendige Menge Schwefelsäure zu haben. Man berechnet diese unter der Annahme, daß der gesamte gewogene Rückstand aus Natriumchlorid besteht (warum?), und läßt sie in Gestalt 50proz. Säure (bei konzentrierterer Säure treten leicht Verluste durch Schäumen ein) tropfenweise aus einem zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohr zu der etwas angefeuchteten Substanz fließen. Zur richtigen Bemessung der Schwefelsäuremenge bestimmt man zunächst das Gewicht von 20 Tropfen der gleichen Schwefelsäure, welche man aus demselben Glasrohr in ein Wäggläschen mit eingeschlifffem Stopfen fließen läßt, und berechnet danach die notwendige Tropfenzahl. Es kommt auf diese Weise sicher ein Überschuß an Schwefelsäure zur Anwendung, weil der Verdampfungsrückstand noch Feuchtigkeit enthält und teilweise schon aus Sulfat besteht, da ja die analysierte Lösung sulfathaltig ist. Ein großer Überschuß ist wegen der zeitraubenden Umständlichkeit des Verdampfens zu vermeiden. Man prüfe zuvor, ob die Schwefelsäure ohne Rückstand flüchtig ist.

Zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure bringt man den Fingertiegel auf einem Dreieck in fast waagerechte Lage und erwärmt ihn mit einer kleinen, durch den Schornstein vor Luftzug geschützten Bunsenflamme, die man zunächst dicht an die Öffnung des Tiegels stellt (Abzug!). Die Hitze wird durch Vergrößern der

¹ Hat man keinen Fingertiegel, so verwendet man einen möglichst hohen gewöhnlichen Tiegel.

² Ist ein Dampfbad vorhanden, so ist stets dieses statt des Wasserbades zu benutzen.

Flamme ganz allmählich gesteigert, so daß zuerst der Chlorwasserstoff langsam entweicht, später die Schwefelsäure ruhig verdampft und schließlich, wenn keine Schwefelsäuredämpfe mehr fortgehen, der Rand des Tiegels eben zum Glühen kommt. Die ganze Behandlung erfordert ein bis zwei Stunden, falls man nicht zu viel Schwefelsäure genommen hatte. Man läßt nun den Tiegel abkühlen, gibt ein erbsen-großes Stückchen Ammoniumcarbonat, das beim Erhitzen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterlassen darf, hinein und erwärmt ihn vorsichtig von neuem. Hierbei wird das zuerst gebildete Natriumpyrosulfat (?) in neutrales Sulfat und flüchtiges Ammoniumsulfat übergeführt. Den zuletzt ganz kurze Zeit (?) bis eben zum Schmelzen des Sulfates erhitzten Tiegel läßt man etwas abkühlen, stellt ihn in den Exsiccator und wägt ihn nach einer halben Stunde¹. Alsdann erwärmt man ihn noch einmal unter Zugeben von Ammoniumcarbonat, glüht ihn und prüft auf Gewichtskonstanz. — Die Probe auf Gewichtskonstanz ist in entsprechender Weise bei allen gewichtsanalytischen Bestimmungen zu machen; es wird im folgenden nicht mehr daran erinnert werden.

Prüfung: Das gewogene Natriumsulfat muß mit wenig Wasser eine klare, neutral reagierende Lösung geben, welche durch Silbernitratlösung nicht getrübt wird.

Anzugeben: Cl, Na in 25 ccm.

32. Bestimmung von Kupfer und Schwefelsäure in einer Lösung von Kupfersulfat und Natriumsulfat².

Verfahren: a) Cu als Cu_2S ; es wird in schwach salzsaurer Lösung mit H_2S als CuS gefällt, welches durch Glühen im H_2S - und CO_2 -Strom in Cu_2S verwandelt wird;

b) SO_4 als BaSO_4 nach Fällern mit BaCl_2 „bei äußerster Verdünnung“ in essigsaurer Lösung und Glühen.

Ausführung: a) Kupferbestimmung.

50 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung werden in einem 300 ccm-Becherglas mit 10 ccm Salzsäure ($D = 1,12$) und Wasser auf 150 ccm verdünnt. Man erwärmt das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas auf dem Wasserbad und leitet in die warme Flüssigkeit, indem man mit Erhitzen aufhört, $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen Schwefelwasserstoffstrom von etwa 2 Blasen in der Sekunde

¹ Einen Quarztiegel nach einer Stunde.

² Dem Assistenten ist hier ein 250 ccm-Meßkolben zu übergeben.

ein. Der Gasstrom wird angestellt, ehe man das trockene Gaseinleitungsrohr in die Lösung eintaucht, und erst unterbrochen, wenn es wieder daraus entfernt ist; dadurch verhindert man, daß Niederschlag ins Innere des Rohres gelangt. Als Waschflüssigkeit für die weitere Behandlung des Kupfersulfides dient zunächst schwefelwasserstoffhaltiges, mit einem Tropfen Salzsäure angesäuertes Wasser. Man säubert das Gaseinleitungsrohr, läßt den Niederschlag kurze Zeit sich absetzen und dekantiert die über ihm stehende Flüssigkeit durch ein quantitatives, im Schleifentrichter liegendes 9 cm-Filter. Der Niederschlag wird durch dreimaliges Dekantieren mit angesäuertem, schwefelwasserstoffhaltigen, heißen Wasser im Becherglas, dann auf dem Filter mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Wegen der Oxydierbarkeit des Sulfides halte man dieses beim Auswaschen im Filter möglichst mit Wasser bedeckt.

Nachdem die Waschflüssigkeit vollständig abgetropft ist, wird das Filter mit dem Niederschlag in einem gewogenen Rosetiegel durch langsam gesteigertes Erhitzen (vgl. S. 19) getrocknet und verascht, indem man den Tiegel mit dem Bunsenbrenner allmählich auf helle Glut erhitzt. Wenn alle Filterkohle verbrannt ist, wozu man erforderlichenfalls das Gebläse¹ zu Hilfe nimmt, und beim Entfernen der Flamme keine Teilchen mehr nachglimmen, läßt man den Tiegel etwas abkühlen und bedeckt ihn mit dem durchlochtem Deckel. Darauf leitet man mittels des zugehörigen Porzellanrohres einen mäßig starken Schwefelwasserstoffstrom in den Tiegel und erhitzt diesen auf Rotglut. Der Schwefelwasserstoff wird einem Kippschen Apparat entnommen, durch je eine Waschflasche mit Wasser und mit Methylalkohol (?) und weiter durch einen Dreiweghahn geleitet und in einem 5 cm langen, 1 cm weiten, mit trockener Glaswolle gefüllten Glasrohr von mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen befreit. Man wählt die verbindenden Schläuche möglichst kurz und überzeugt sich zunächst, daß sie innen trocken und sauber sind. Neue Schläuche enthalten oft Talkum. Nach fünf Minuten langem Glühen im Schwefelwasserstoff leitet man durch den anderen Ansatz des Dreiweghahnes, ohne das Erhitzen zu unterbrechen, einen lebhaften Kohlendioxydstrom (ebenfalls durch zwei [andere] Waschflaschen mit Natriumbicarbonatlösung und Methylalkohol geleitet) in den Tiegel, erhitzt noch weitere 5 Minuten und läßt den Tiegel erkalten, ohne den Kohlendioxydstrom zu unterbrechen. Der Tiegel wird noch lauwarm in den Exsiccator gestellt. Sein Inhalt muß aus blau-

¹ An Stelle des Gebläses kann hier und künftig immer der Mekerbrenner benutzt werden.

schwarzem Kupfer I-sulfid bestehen. Nach einstündigem Stehen im Exsiccator wird der Tiegel gewogen.

Die Prüfung auf Gewichtskonstanz erfolgt, nachdem der Tiegel offen 10 Minuten an der Luft geglüht und die Behandlung mit Schwefelwasserstoff- und Kohlendioxyd-Methylalkohol wiederholt worden ist.

b) Schwefelsäurebestimmung.

In einem 300 ccm-Becherglas mit Ausguß, das mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt ist, werden 10 ccm n-Essigsäure zum Sieden erhitzt. Man füllt die (durch das Auffüllen auf 250 ccm etwa $\frac{1}{10}$ -normal gewordene) Lösung in eine 50 ccm-Bürette und bringt diese über dem Loch des Uhrglases an. Eine zweite, etwa $\frac{2}{10}$ -Bariumchloridlösung enthaltende Bürette endet im Ausguß des Becherglases. Aus beiden Büretten läßt man nun gleichmäßig tropfenweise die Lösungen zu der dauernd in schwachem Sieden gehaltenen Essigsäure hinzufließen, indem man der Bariumchloridlösung einen Vorsprung von einigen Tropfen läßt. Nachdem je 50 ccm Lösung aus beiden Büretten eingeflossen sind, gibt man 5 ccm Bariumchloridlösung im Überschuß hinzu. Das Ausfällen des Bariumsulfates, auch zur Bestimmung des Bariums ist eines der heikelsten gewichtsanalytischen Verfahren, das durch die Gegenwart mancher Stoffe ungünstig beeinflusst wird¹. Da es in der Praxis wegen der Häufigkeit von Schwefelbestimmungen sehr oft anzuwenden ist, unterrichtet sich der Chemiker über diese Fehlerquellen aus den Lehrbüchern². Nach völligem Abkühlen wird das Bariumsulfat in einem bei 130° gewichtskonstant gemachten Filtertiegel gesammelt, mit heißem Wasser und schließlich mit wenig Alkohol gewaschen, bei 130° 1 Stunde getrocknet und gewogen. Es muß reinweiß aussehen und darf an Wasser nichts abgeben.

Anzugeben: Cu, SO₄ in 50 ccm.

33. Bestimmung des Krystallwassers im Kupfervitriol.

Verfahren: Dem Kupfervitriol, CuSO₄, 5 H₂O, werden bei etwa 100° vier Moleküle, oberhalb 200° das fünfte Molekül H₂O entzogen.

Ausführung: Man löst etwa 20 g Kupfervitriol in wenig, heißem Wasser auf und filtriert die warme Lösung durch ein in einem angewärmten Trichter liegendes Faltenfilter in einen

¹ Vgl. z. B. Aufgabe 34.

² Nachlesen: Hahn: Leitfaden usw., S. 73—76.

Erlenmeyerkolben. Durch Abkühlen der filtrierten Lösung in Wasser und durch kräftiges Schütteln bewirkt man die Abscheidung feiner, möglichst wenig Mutterlauge einschließender Krystalle. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird das Krystallmehl an der Saugpumpe in einer Nutsche abfiltriert und mit wenig, kaltem Wasser ausgewaschen. Durch kräftiges Auspressen der Krystalle mit einem Pistill entfernt man die Mutterlauge möglichst vollständig. Das gereinigte Salz wird in dünner Schicht mit Filtrierpapier bedeckt mehrere Tage an der Luft getrocknet (Prüfung auf Gewichtskonstanz! Die Dauer des Trocknens hängt von Temperatur und Feuchtigkeit der Atmosphäre ab) und in eine Pulverflasche mit eingeschliffenem Stopfen gefüllt. Es darf natürlich nicht im Exsiccator aufgehoben werden (?).

Etwa 0,5 g Salz wird in einem weiten Wägegläschen mit Schliffstopfen genau abgewogen und nach Entfernen des Stopfens zwei Stunden auf 100° erhitzt. Man verschließt dann das Gläschen wieder, bringt es in den Exsiccator und wägt es nach einer Stunde. Erhitzen und Wägen werden bis zur Gewichtskonstanz wiederholt.

Danach wird das teilweise entwässerte Salz im Aluminiumblock bei 250° getrocknet.

Anzugeben: % Wasserverlust bei 100° und bei 250° .

34. Analyse des Kupferkieses, CuFeS_2 .

(Zu bestimmen: [Gangart]¹, Kupfer, Eisen, Schwefel.)

Verfahren: Das feingepulverte Erz wird mit konzentrierter Salpetersäure in Lösung gebracht und ein etwa ungelöster Rest (Gangart) bestimmt. In einem Teil der Lösung wird Cu durch H_2S als CuS gefällt (als Cu_2S gewogen), Fe im Filtrat durch NH_3 als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ niedergeschlagen und nach dem Glühen als Fe_2O_3 gewogen. S wird in einem anderen Teil der Lösung unter gewissen Vorsichtsmaßregeln als BaSO_4 bestimmt.

Ausführung: a) Auflösung und Gangart-Bestimmung.

Wie alle schwer angreifbaren Mineralien ist der Kupferkies vor Beginn der Analyse aufs sorgfältigste zu pulvern. 2 g von Gangart möglichst freie Stückchen werden in einem gut gereinigten Diamantmörser zerkleinert und portionsweise in einer Achatreischale zerrieben, bis ein ganz gleichmäßig staubfeines Pulver ohne metallisch glänzende Teilchen entstanden ist. Davon wägt man gleich nach

¹ Hier, wie bei den folgenden Mineralanalysen, sind als Verunreinigungen in den Mineralien vorkommende Stoffe, welche bei der Analyse zu bestimmen sind, in Klammern angeführt.

der Herstellung, damit es nicht Oxydation erleidet oder Wasser anzieht, 0,7 bis 0,9 g in einem langen, mit einem Glasstopfen verschlossenen, zuvor gewogenen Wägeröhrchen ab, schüttet den Kupferkies ohne Verlust in einen trockenen 300 ccm-Erlenmeyerkolben und wägt das Wägegläschen zurück. Sofort danach wägt man die Substanz für die zweite Bestimmung ab.

Man kühlt den Erlenmeyerkolben mit dem Kupferkies in Eiswasser und gießt durch einen Trichter mit weitem Rohr (?) schnell und auf einmal 20 ccm rote, rauchende, schwefelsäurefreie (Probe!), mit Eis-Kochsalz auf mindestens -15° abgekühlte (messen!) Salpetersäure hinein. Erwärmung muß bei der heftigen, viel Stickoxyd entwickelnden, deshalb unter dem Abzug vorzunehmenden Reaktion vermieden werden, damit der sich ausscheidende Schwefel nicht zu größeren, die weitere Oxydation erschwerenden Klumpen zusammensintert. Man vollendet die Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure, indem man die Flüssigkeit mit wenigen Tropfen Brom (zuvor auf H_2SO_4 zu prüfen!) versetzt und sie durch Einstellen des Kolbens in eine auf dem Wasserbad erhitzte, leere 300 ccm-Porzellanschale schwach erwärmt. Sobald aller Schwefel verschwunden ist, bringt man durch Verdünnen der Flüssigkeit mit 50 ccm Wasser das abgeschiedene Eisen III-sulfat in Lösung (Vorsicht wegen der Stickoxydentwicklung!) und kocht die Flüssigkeit einige Minuten über freier Flamme. Danach entfernt man den Trichter, spritzt ihn ab, führt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit möglichst wenig Wasser quantitativ in die vorher benutzte Porzellanschale über und dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Den Rückstand versetzt man mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und löst ihn unter Zugeben von etwas Wasser auf. Dann dampft man die Flüssigkeit noch einmal mit Salzsäure ein. Dies wird ein drittes Mal wiederholt, damit die bei der Fällung des Bariumsulfates störende (?) Salpetersäure entfernt wird. Den Rückstand übergießt man mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure, verdünnt diese mit 100 ccm Wasser und füllt die Lösung in einem Meßkolben auf 250 ccm auf.

Wenn nach der Oxydation des Schwefels und dem Verdünnen mit Wasser ein weißer, beim Reiben mit einem Glasstab knirschender, schwerer Rückstand ungelöst geblieben ist (dem Kupferkies meist beigemengte Silicate), so bestimmt man die Menge dieser „Gangart“, indem man den Inhalt der Porzellanschale (man verwendet dann am besten eine innen dunkelglasierte Schale) durch ein 7 cm-Filter (Schleifentrichter) in den Meßkolben filtriert, das Ungelöste auf dem Filter mit heißem Wasser auswäscht, im Porzellantiegel feucht verascht und wägt. Der Rückstand wird mit

dem gefundenen Gewicht als Gangart in Rechnung gestellt. Das Filtrat samt Waschwasser wird auf 250 ccm aufgefüllt.

b) Bestimmung des Kupfers.

100 ccm Lösung werden in einem 300 ccm-Becherglas auf 150 ccm verdünnt, mit Salzsäure versetzt und zur Kupferbestimmung entsprechend Aufgabe 32 behandelt¹.

c) Bestimmung des Eisens.

Das Filtrat vom Kupfersulfid wird in einer 500 ccm-Porzellanschale aufgefangen, auf dem Wasserbad — zunächst mit einem Uhrglas bedeckt (?) — erwärmt (Abzug!) und auf 100 ccm eingedampft, wobei aller Schwefelwasserstoff entweicht. Man oxydiert das Eisen durch Zugeben einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure zur heißen Lösung. Dabei tritt vorübergehend Braunfärbung auf (?). Nun fällt man das Eisen in der Siedehitze mit frisch destilliertem oder aus Bomben-Ammoniakgas hergestelltem Ammoniak, das man in geringem Überschuß zusetzt². Das schleimig ausfallende Eisenhydroxyd wird durch viertelstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad dichter gemacht und mit besonderer Vorsicht und Gründlichkeit ausgewaschen (vgl. den allgemeinen Teil). Die überstehende Flüssigkeit enthält Ammoniumchlorid, welches sorgfältig entfernt werden muß, da Eisenoxyd bei Gegenwart von Ammoniumchlorid in der Hitze flüchtig ist (?). Man wäscht das Hydroxyd durch Dekantieren mit heißem Wasser, bis das Waschwasser mit angesäuertem Silbernitratlösung nur noch eine geringe Opaleszenz gibt, filtriert es auf ein 9 cm-Filter ab und wäscht es vollständig aus, neues Wasser zugebend, ehe das alte ganz abgelaufen ist, damit die schädliche (?) Ribbildung in der gallertigen Masse verhütet wird. An der Schale haftendes Hydroxyd wird mit Stückchen eines quantitativen Filters herausgewischt und zum übrigen gegeben. Läßt es sich so nicht ganz entfernen, löst man den Rest in wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit 20 ccm Wasser, neutralisiert und fällt mit Ammoniak wie vorher und filtriert durch dasselbe Filter. Das feuchte Filter wird durch sehr langsam gesteigertes Erhitzen über freier Flamme im Porzellan-

¹ Nachlesen: Böttger u. Druschke: *Annal. d. Chemie* 453, 315—321 (1927), über den kleinen Eisengehalt des aus eisenhaltiger Lösung gefällten Kupfersulfides.

² Fällt man das Eisenhydroxyd in Glasgefäßen oder mit länger in Glasgefäßen aufbewahrtem Ammoniak, so enthält es erheblichere Mengen Kieselsäure. Dieser Fehler ist klein bei obiger Arbeitsweise. Bei Benutzung einer Platinschale wird er ganz vermieden.

oder Platintiegel¹ getrocknet und verascht, das hinterbleibende Eisen III-oxyd 20 Minuten über dem Mekerbrenner geglüht.

Prüfung: Das Eisenoxyd muß nach längerem Behandeln mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad in Wasser ganz löslich sein; die Lösung darf weder Eisen II-, noch Sulfatreaktion geben.

d) Schwefelbestimmung.

In eisenhaltiger, saurer Lösung kann Schwefelsäure nicht ohne weiteres durch Bariumchloridlösung gefällt werden, weil mit dem Bariumsulfat unter diesen Umständen komplexe Eisenschwefelsäuren ausfallen. Man verwandelt infolgedessen das Eisen vorübergehend mit Natriumcarbonat in unlösliches Hydroxyd und fällt das Bariumsulfat in der alkalischen Lösung, die man erst danach wieder ansäuert. So wird die Verunreinigung des Sulfates durch Eisen vermieden. Gewisse andere bei diesem Fällungsverfahren auftretende Fehler sind geringfügiger und bleiben hier außer Betracht.

100 ccm Lösung werden in einem 300 ccm-Becherglas zum Sieden erhitzt. Man fällt nun durch einen kleinen Überschuß einer 5proz. Natriumcarbonatlösung unter Rühren das Eisen aus und fügt noch einige Tropfen Ammoniak hinzu. Inzwischen löst man eine zur Fällung der Schwefelsäure hinreichende Menge festes Bariumchlorid, $\text{BaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$, in Wasser zu etwa $\frac{1}{10}$ -Lösung und gibt die gleichfalls zum Kochen erwärmte Lösung zu der siedenden alkalischen Flüssigkeit. Die erforderliche Menge Bariumchlorid berechnet man aus der Formel des Kupferkieses, indem man noch einen kleinen Zuschlag, von etwa 10%, macht. Die alkalische Flüssigkeit, in welcher sich jetzt das Eisen III-hydroxyd und Bariumsulfat befinden, versetzt man mit so viel Salzsäure (Uhrglas), daß das Eisen gerade wieder in Lösung geht, prüft mit einem Tropfen Bariumlösung, ob alle Schwefelsäure ausgefällt ist und läßt das Bariumsulfat über Nacht stehen. Dann wird es in einem feinporigen Porzellanfiltriertiegel² abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und im Glühschälchen mit dem Bunsenbrenner oder im elektrischen Tiegelofen (Widerstand) auf ganz schwache Rotglut erhitzt.

Prüfung: Das geglühte Bariumsulfat muß rein weiß sein und darf nach dem Erwärmen mit einigen Tropfen starker Salzsäure durch Kalium-Eisen II-cyanidlösung nicht blau gefärbt werden.

Anzugeben: % (Gangart,) Cu, Fe, S.

¹ Der Platintiegel ist wegen seiner Unzerbrechlichkeit und gleichmäßigeren Erwärmung vorzuziehen, auch in späteren ähnlichen Fällen.

² Z. B. A I der Berliner Porzellan-Manufaktur.

35. Bestimmung von Chlor und Brom in einer neutralen Lösung von Kaliumchlorid und -bromid.

Verfahren: Die beiden Halogene werden durch indirekte Analyse bestimmt, indem man sie zusammen als Ag-Halogenid ausfällt und wägt, das Gemisch von AgCl und AgBr durch Erhitzen im Cl-Strom in AgCl überführt und auch dieses wägt. Aus den beiden Gewichten ist der Gehalt an Cl und Br zu berechnen.

Ausführung: In 25 ccm Lösung wird nach Aufgabe 31a die Summe von Silberchlorid und -bromid bestimmt. Zum Filtrieren benutzt man hier einen kleinen Porzellanfiltrertiegel (23 mm Durchmesser; vom Assistenten).

Zum Erhitzen im Chlorstrom schiebt man den (liegenden) Tiegel in ein 35 cm langes und 3 cm weites schwerschmelzbares Glasrohr (vom Assistenten). Das Chlor (aus der Bombe oder durch Zutropfen starker Salzsäure zu festem Kaliumpermanganat dargestellt; letztenfalls mit Wasser gewaschen) leitet man in langsamem Strom durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und durch ein kurzes Rohr mit Glaswolle (?) in das Rohr ein. Zur Verbindung dienen Gummistopfen und Glasrohre mit Gummischläuchen, so daß möglichst Glas an Glas stößt. Das Chlor entweicht durch ein Ableitungsrohr in den Abzug.

Man erhitzt den Tiegel im Rohr zunächst sehr vorsichtig, nach einer halben Stunde stärker, bis das Halogensilber gerade schmilzt, läßt nach weiteren 10 Minuten erkalten und wägt. Das Erhitzen im Chlorstrom ist in derselben Weise bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen.

Berechnung entsprechend S. 21; vgl. Küster-Thiel „Rechentafeln“, S. 58 und 125.

Anzugeben: Cl, Br in 25 ccm.

36. Bestimmung von Kalium und Natrium in einer neutralen Lösung der Chloride.

Verfahren: Man bestimmt die Gewichtssumme der Sulfate beider Metalle, K durch Fällen mit HClO_4 und Wägen als KClO_4 . Der Na-Gehalt ergibt sich aus der Differenz.

Ausführung: 25 ccm Lösung werden im gewogenen Fingertiegel auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft; der Rückstand wird auf dem Bunsenbrenner erhitzt. Man stellt den Tiegel dabei fast waagrecht und erwärmt ihn wegen der Flüchtigkeit des Kaliumchlorides so, daß nur sein Rand zum schwachen Glühen kommt. Dann wägt man das Gemisch beider Chloride.

Die Chloride führt man in demselben Tiegel nach den bei Analyse 31 für die Natriumbestimmung gegebenen Vorschriften in Sulfate über. Die Menge der erforderlichen Schwefelsäure berechnet man unter der Annahme, daß die Chloride aus reinem Natriumchlorid beständen (?). Die Sulfate haben vor den Chloriden den Vorzug geringerer Flüchtigkeit in der Hitze. Das Sulfatgemisch wird gewogen.

Zur Kaliumbestimmung versetzt man 20 ccm der ursprünglichen Lösung in einer dunkelglasierten 200 ccm-Porzellanschale mit so viel 20 proz. Perchlorsäurelösung¹ ($D = 1,12$), wie zur Überführung in Natriumperchlorat notwendig wäre, wenn das zuvor gewogene Chloridgemisch nur aus Natriumchlorid bestanden hätte, und fügt noch 1 ccm im Überschuß hinzu. Man erhitzt die Lösung zum Vertreiben des Chlorwasserstoffes auf dem Wasserbad, bis dicke, weiße Dämpfe von Perchlorsäure entweichen. Den Rückstand löst man in möglichst wenig, heißem Wasser, fügt einige Tropfen Perchlorsäure hinzu und dampft nochmals bis zum Auftreten der Dämpfe ein. Nun läßt man erkalten und übergießt den Rückstand mit 5 ccm 97 proz. Alkohol, in welchem Natriumperchlorat leicht, Kaliumperchlorat sehr schwer löslich ist. Die ungelöst bleibenden Krystalle von Kaliumperchlorat werden mit einem Glasstab zerdrückt, in einen mit Alkohol derselben Konzentration benetzten Filtertiegel filtriert und, zunächst durch Dekantieren, mit 97 proz. Alkohol gewaschen, der 0,2% Perchlorsäure enthält. Schließlich wird der Tiegel mit seinem Inhalt bei 130° im Aluminiumblock getrocknet.

Prüfung: Das gewogene Perchlorat muß der Bunsenflamme eine reine Kaliumfärbung erteilen.

Anzugeben: K, Na in 25 ccm.

37. Bestimmung von Eisen und Aluminium in einer Lösung von Eisen III-chlorid und Aluminiumsulfat.

Verfahren: Man ermittelt die Summe der Gewichte beider Metalloxyde, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, indem man die Metalle als Hydroxyde fällt und durch Glühen in die Oxyde überführt.

Fe bestimmt man durch Titrieren der zuvor reduzierten Lösung mit $n/10$ -Kaliumpermanganatlösung. Der Al-Gehalt folgt aus der Differenz beider Bestimmungen.

Ausführung: a) Bestimmung der Summe $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

¹ Die Lösung muß frei von Kalium sein. Der beim Verdampfen mehrerer Kubikzentimeter auf dem Wasserbad bleibende Rückstand soll sich in 97 proz. Alkohol vollständig lösen.

20 ccm Lösung werden in einer 500 ccm-Porzellanschale auf 150 ccm verdünnt und in der Kälte mit verdünntem, frisch bereitetem Ammoniak versetzt, bis die Lösung deutlich danach riecht. Um den Hydroxydniederschlag leicht filtrierbar zu machen, bringt man die Flüssigkeit in einer Eis-Kochsalz-Mischung vollständig zum Gefrieren, wobei das schleimige Hydroxyd Wasser verliert und dichter wird. Nach dem Wiederauftauen erhitzt man zum Sieden und filtriert das ausgeschiedene Eisen- und Aluminiumhydroxyd auf einem 11 cm-Filter im Dampftrichter ab. Es wird zunächst in der Schale dreimal mit je 100 ccm heißem Wasser, mit welchem man den Niederschlag 5 Minuten auf dem Wasserbad unter kräftigem Umrühren behandelt, ehe man ihn sich absetzen läßt, und dann auf dem Filter gewaschen. Dieses verbrennt man feucht im Porzellan- oder Platintiegel, erhitzt den Rückstand 15 Minuten über dem Gebläse und wägt ihn im bedeckten Tiegel. Bei der Probe auf Gewichtskonstanz ist er 10 Minuten lang zu glühen.

Prüfung: Das Gemisch von Al_2O_3 und Fe_2O_3 darf an heißes Wasser nichts abgeben.

b) Eisenbestimmung.

20 ccm Lösung werden in einem 200 ccm-Rundkolben auf 50 ccm verdünnt. Man reduziert das Eisen mit Zinn II-chlorid zu Eisen II-Salz und titriert es mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung wie bei Analyse 13.

Anzugeben: Al, Fe in 25 ccm.

38. Analyse des Dolomits, CaCO_3 , MgCO_3 .

(Zu bestimmen: [Gangart,] Eisen + Aluminium, Calcium, Magnesium, Kohlensäure.)

Verfahren: Ein Teil des Minerals wird in Salzsäure gelöst und ein etwa bleibender Rückstand als Gangart bestimmt. Aus der Lösung entfernt man Fe und Al als Hydroxyde und wägt sie nach dem Glühen als $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Im Filtrat fällt man Ca als CaC_2O_4 ; man verwandelt das Oxalat durch Glühen in CaO, dieses durch H_2SO_4 in CaSO_4 , das gewogen wird. Das Mg wird als Oxychinolat ausgefällt und gewogen.

Der Kohlensäuregehalt wird in einem anderen Teil des Minerals durch den Gewichtsverlust festgestellt, welchen die Substanz bei der Zersetzung mit Salzsäure erleidet.

Ausführung: a) Auflösung, Bestimmung (der Gangart und) des Eisens + Aluminiums.

4 g des im Achatmörser bis zur Staubfeinheit zerkleinerten Minerals werden bei etwa 100° in einem weiten, bei den Wägungen

mit dem Glasstopfen verschlossenen Wägegläschen unter häufigem Umschütteln (Vorsicht!) bis zur Gewichtskonstanz (auf einige $\text{mg}/_{10}$) getrocknet. Die trockene Substanz füllt man durch einen Trichter in ein gleichfalls mit Glasstöpsel versehenes, tariertes, enges, langes Wägeröhrchen, welches man im Exsiccator aufhebt und aus dem man das für die einzelnen Bestimmungen notwendige Material herauswägt. Einen Anhalt für die zu entnehmenden Mengen hat man an der Höhe, welche das Pulver im Röhrchen einnimmt.

0,7 bis 0,8 g Dolomit werden in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben mit 10 ccm Wasser übergossen und durch allmähliches Zugabe von 10 ccm konzentrierter Salzsäure (Trichter mit weitem Rohr!) in Lösung gebracht. Die auf 100 ccm verdünnte Lösung kocht man, bis das Unlösliche rein weiß ist. Dieses ist Gangart, wird abfiltriert, geglüht und gewogen. Die Lösung wird auf 250 ccm aufgefüllt. 100 ccm von ihr läßt man in einem mit einem Uhrglas bedeckten 300 ccm-Becherglas 15 Minuten sieden (warum?), versetzt die heiße Lösung mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure, um das zweiwertige Eisen in dreiwertiges überzuführen, und dann mit verdünntem, unmittelbar vorher durch Destillation über Kalk von Carbonat befreiten (?) oder aus Bombengas hergestellten Ammoniak, bis sie gerade deutlich danach riecht. Eisen und Aluminium, welche wohl in keinem Dolomit fehlen¹, fallen hierbei als Hydroxyde aus. Man filtriert sie, nachdem die Flüssigkeit noch einige Minuten gekocht hat, auf einem 7 cm-Filter ab und wägt das Gemisch der Oxyde nach dem Glühen (vgl. die Eisenbestimmung im Kupferkies). Da die Menge der beiden Metalle hier sehr gering ist, braucht man nicht erst zu dekantieren und benutzt zum Filtrieren statt des Dampftrichters einen gewöhnlichen Schleifentrichter.

b) Calciumbestimmung.

Das Filtrat vom Hydroxydniederschlag wird in einem 500 ccm-Becherglas aufgefangen und auf 200 ccm verdünnt. Um zu verhindern, daß bei der nun folgenden Ausfällung des Calciumoxalates auch Magnesiumoxalat in erheblicher Menge mit in den Niederschlag geht, muß man nachstehende Bedingungen einhalten. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, färbt sie mit einigen Tropfen MethylorangeLösung und säuert sie mit Salzsäure in ganz geringem Überschuß an. Alsdann versetzt man sie mit einer heißen Lösung von $\frac{1}{2}$ g Oxalsäure in 10 ccm 10 proz. Salzsäure und neutralisiert sie, ohne das Kochen zu unterbrechen, durch ganz allmähliches, in

längeren Pausen erfolgende Zugeben 1 proz. Ammoniaks bis zur Gelbfärbung. Die Neutralisation soll etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erfordern. Weil Methylorange beim Kochen der sauren Flüssigkeit langsam zerstört wird, gibt man jedesmal einen Tropfen Methylorangelösung hinzu, ehe man von neuem Ammoniak zusetzt. Schließlich fügt man 50 ccm heiße Ammoniumoxalatlösung (1 : 20) hinzu und läßt die Flüssigkeit nach Entfernen der Flamme vier Stunden stehen. Nach Ablauf dieser Zeit filtriert man das Calciumoxalat auf ein 9 cm-Filter ab, wäscht es zuerst durch dreimaliges Dekantieren, dann auf dem Filter mit warmer 1 proz. Ammoniumoxalatlösung bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus und verbrennt das Filter feucht im Porzellan- oder Platintiegel. Das Erhitzen muß besonders vorsichtig geschehen, damit die massenhaft entwickelten Gase (?) keine Substanzverluste verursachen. Man glüht einige Minuten über dem Mekerbrenner oder dem Gebläse, befeuchtet das Calciumoxyd nach dem Erkalten mit 5 ccm Wasser, gibt vorsichtig etwa 1 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu (Tropfen zählen! Vgl. Analyse 31 b), dampft auf dem Wasserbad möglichst weit ein, bringt den Tiegelinhalt vorsichtig zur Trockene, erhitzt ihn nach dem Verjagen der Schwefelsäure auf ganz schwache Rotglut und wägt das hinterbleibende Calciumsulfat.

Prüfung: Das Calciumsulfat darf nicht basisch reagieren (?).

c) Magnesiumbestimmung.

Das Filtrat vom Calciumoxalat wird in einem Meßkolben aufgefangen und auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon werden 100 ccm in einem 300 ccm-Becherglas zum Sieden erhitzt, mit 10 ccm 2n-Ammoniak und tropfenweise mit einer 5proz. alkoholischen Lösung von Oxychinolin („Oxin“) in kleinem Überschuß versetzt. Man läßt 5 Minuten stehen, dekantiert und filtriert das gelbe Magnesiumoxychinolat in einem Porzellanfiltertiegel ab, wäscht es unter gründlichem Aufwirbeln mit heißem, schwach ammoniakalischen Wasser, trocknet es kurz vor, erhitzt es eine Stunde im Aluminiumblock auf 150° (Temperatur genau einhalten!) und wägt. Prüfung auf Gewichtskonstanz. Berechnung entsprechend der Formel $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$.

d) Kohlensäurebestimmung.

Man beschickt einen speziellen, von Bunsen angegebenen Apparat (oder einen der vielen ähnlichen beschriebenen Apparate) mit dem Dolomit und mit einer zu dessen Zersetzung mehr als ausreichenden Menge Salzsäure, so daß beide Substanzen zunächst nicht miteinander reagieren können, und wägt das Ganze; dann läßt man die unter Kohlendioxydentwicklung erfolgende Re-

aktion zwischen dem Carbonat und der Säure vor sich gehen und wägt den nun durch das Entweichen des Kohlendioxydes leichter gewordenen Apparat wieder. Der Gewichtsverlust ist gleich dem Gewicht des in Freiheit gesetzten Kohlendioxydes.

Der Bunsensche Kohlensäurebestimmungs-Apparat (Abb. 28; vom Assistenten) besteht aus drei durch Glasschliffe oder Stückchen Gummischlauch verbundenen Teilen, dem Reaktionskölbchen A, dem Säurebehälter B und dem Chlorcalciumrohr C. Es gehören dazu weiter zwei aus Glasstab und Gummischlauch hergestellte Verschlüsse, D' und D'', und zwei Chlorcalcium-trockenrohre, E' und E'', welche durch 25 cm lange, trockene Gummischläuche mit den Enden von B und C zu verbinden sind. Der Apparat kann mittels einer am oberen Ende von A befestigten Drahtschlinge an der Waage aufgehängt werden.

Die drei Chlorcalciumrohre beschickt man, indem man in die Kugel etwas reine Watte eindrückt, darüber gekörntes, gesiebtes Calciumchlorid bis 3 cm unter die Öffnung einfüllt, darauf einen Wattebausch setzt und das Rohr mit einem ein 4 cm langes Glasröhrchen tragenden Kork verschließt. Den Kork drückt man so tief in das Röhrchen hinein, daß dieses ihn 2 mm überragt. Den dadurch gebildeten ringförmigen Raum füllt man mit zerstoßenem Siegelack an, welchen man durch vorsichtiges Fächeln mit einer Bunsenflamme von oben her zum Schmelzen bringt. Um zu verhüten, daß das immer kalkhaltige Calciumchlorid später Kohlendioxyd absorbiert, leitet man

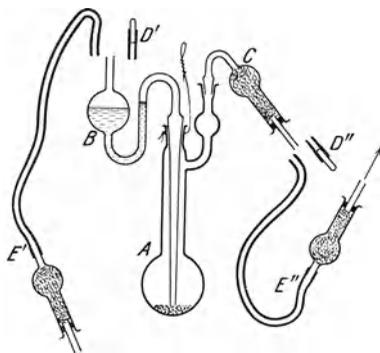


Abb. 28. Bunsenscher Kohlensäurebestimmungsapparat.

zunächst durch die fertigen Rohre zehn Minuten Kohlendioxyd und verdrängt es wieder durch Luft.

Man beginnt die Analyse damit, daß man die einzelnen Teile des Bunsenschen Apparates innen und außen sorgfältig säubert und trocknet. Benutzt man dabei ein Tuch, so darf es nicht fasern. Die Schliffe werden schwach gefettet.

Man verbindet C, an welchem der Glasstabverschluß D' angebracht ist, mit A und wägt aus dem Wägeröhrchen in die Kugel von A 1 g Dolomit ein, dabei Sorge tragend, daß keine Substanz in den röhrenförmigen Teil von A gelangt. Darauf füllt man in die Kugel B mittels eines dünnen, durch Ausziehen eines

Reagensglases hergestellten Trichters 20 ccm 5proz. Salzsäure, verbindet B mit A und verschließt auch das offene Ende von B durch D'. Der Apparat wird in einem Becherglas eine Stunde lang neben die Waage gestellt und gewogen, nachdem man unmittelbar vorher die Verschlüsse D' und D'' entfernt hat (? vgl. S. 8).

Alsdann verbindet man die offenen Enden von B und C mit den Chlorcalciumrohren E' und E'' und veranlaßt durch vorsichtiges Saugen am freien Ende von E'' die Säure, aus B durch das Heberrohr nach A zu dem Dolomit zu fließen. Das Ende des Rohres muß schließlich in die Säure eintauchen. Das in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd entweicht durch C, wo es den mitgenommenen Wasserdampf an das Calciumchlorid abgibt. Um auch das in der Säure gelöste und das als Gas in den Gefäßen befindliche Kohlendioxyd zu entfernen, erwärmt man die Flüssigkeit in A, indem man den Apparat am Hals von A unterhalb des Ansatzrohres faßt, über dem Sparflämmchen eines Bunsenbrenners zu ganz gelindem Sieden. Dann nimmt man die Flamme fort und saugt von E'' aus langsam Luft durch den Apparat. Erhitzen und Saugen werden noch zweimal wiederholt. Darauf ersetzt man E' und E'' durch die Verschlüsse D' und D'' und wägt den Apparat nach einstündigem Stehen im Wägezimmer. Erneutes Erwärmen und Durchsaugen von Luft darf keine nennenswerte Gewichtsänderung mehr bewirken.

Anzugeben: % CaO, MgO, CO₂, Al₂O₃ + Fe₂O₃ (und Gangart).

39. Bestimmung der Phosphorsäure in einer salpetersauren Lösung von Calciumphosphat.

Verfahren: Die Phosphorsäure wird in salpetersaurer Lösung mit Ammoniummolybdat gefällt, der Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat (?) in Ammoniak gelöst, durch Zusetzen von Salpetersäure wieder abgeschieden und bei Rotglut auf die Formel P₂O₅, 24 MoO₃ gebracht. Die einzelne Bestimmung soll mit etwa 0,1 g P₂O₅ vorgenommen werden; die Zusammensetzung des komplexen Phosphormolybdates schwankt etwas mit den Konzentrationsverhältnissen der reagierenden Lösung, die daher genau berücksichtigt werden müssen.

Ausführung: 25 ccm Lösung (sie enthalten etwa 0,1 g P₂O₅) werden in einem 500 ccm-Becherglas auf 50 ccm verdünnt. Man fügt zu der Flüssigkeit 30 ccm einer Ammoniumnitratlösung, welche man durch Lösen von 70 g Ammoniumnitrat und 10—20 ccm 25proz. Salpetersäure zu 200 ccm (nötigenfalls filtrieren) hergestellt hat, sowie 20 ccm konzentrierte Salpetersäure und erhitzt sie zum Sieden. Gleichzeitig erwärmt man 200 ccm Ammonium-

molybdatlösung (30 g käufliches Salz im Liter, nötigenfalls unter Zusetzen von wenig Ammoniak gelöst; filtriert) in einem zweiten Becherglas ebenfalls zum Kochen und läßt sie in dünnem Strahl zur Phosphorsäurelösung fließen. Man bedeckt dazu das erste Becherglas mit einem durchbohrten Uhrglas und steckt in dessen Öffnung einen zu einer $\frac{1}{2}$ mm weiten Öffnung ausgezogenen, aus einem Reagensglas gefertigten Trichter, durch welchen man die Molybdatlösung unter fortgesetztem Umschwenken des Becherglases zugibt. Man läßt dem gelben Niederschlag $\frac{1}{2}$ Stunde Zeit sich abzusetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein 7 cm-Filter und dekantiert mit 50 ccm einer heißen Waschflüssigkeit, die man aus 100 ccm der oben erwähnten Ammoniumnitratlösung, 100 ccm 25 proz. Salpetersäure und 150 ccm Wasser bereitet hat. Nachdem man das Filtrat mit Ammoniummolybdatlösung auf die Vollständigkeit der Fällung geprüft hat, löst man den Niederschlag wieder auf, indem man durch das Filter 10 ccm 8proz. Ammoniak zu der im Becherglas befindlichen Hauptmenge des Phosphormolybdates gibt. Man wäscht das Filter mit 30 ccm Wasser aus, fügt zur Lösung 20 ccm der früher dargestellten Ammoniumnitratlösung und 10 ccm Ammoniummolybdatlösung hinzu, erhitzt die ammoniakalische Flüssigkeit zum Sieden und fällt daraus das Ammoniumphosphormolybdat zum zweitenmal, indem man durch den vorher benutzten Trichter 20 ccm heiße 25proz. Salpetersäure zufließen läßt. Nachdem der Niederschlag über Nacht gestanden hat, filtriert man ihn in einen Porzellanfiltertiegel und wäscht ihn mit der oben beschriebenen, heißen Waschflüssigkeit aus, bis das Filtrat durch Kalium-Eisen II-cyanidlösung nur noch ganz schwach braun gefärbt wird (?). Man glüht das Phosphormolybdat gelinde über dem Dreibrenner (Nickel-Schutztiegel!), bis es einheitlich blauschwarz ist. Es enthält dann 3,948% P_2O_5 .

Unter Benutzung dieses empirischen Faktors ist die in 25 ccm der gegebenen Lösung vorhandene Menge P_2O_5 zu berechnen.

40. Bestimmung von Eisen und Mangan in einer salzsauren Lösung von Eisen III-chlorid und Mangan II-chlorid.

Verfahren: $Fe(OH)_3$ beginnt bei $p_H = 2,3$ auszufallen, $Mn(OH)_2$ erst bei $p_H = 8,9$. Mit NH_4Cl und Urotropin ($C_6H_{12}N_4$; aus Formaldehyd und NH_3), das schon bei sehr kleiner H^- -Konzentration wieder in Formaldehyd und NH_3 dissoziiert, lassen sich Bedingungen (p_H etwa = 3) herstellen, unter denen Fe mit nur sehr wenig Mn ausgefällt wird¹. Bei Wiederholung der Fällung

¹ Rây und Chattopadhyä: Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie 169, 99—109 (1928). Nachlesen!

wird das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ganz Mn-frei. Mn wird aus den Filtraten als MnNH_4PO_4 abgeschieden und als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen.

Ausführung: a) Eisenbestimmung.

25 ccm der schwach sauren Lösung werden in einer 300 ccm-Porzellanschale mit 1 g Ammoniumchlorid und 75 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Dann neutralisiert man durch tropfenweises Zusetzen von verdünnter Ammoniumcarbonatlösung, bis die an der Eintropfstelle entstehende Trübung von Eisen III-hydroxyd beim Umrühren eben noch verschwindet, gibt unter dauerndem Rühren in der Hitze tropfenweise 10 ccm 10proz. Urotropinlösung hinzu und läßt noch 10 Minuten auf dem Wasserbad stehen. Der Niederschlag wird in einem 9 cm-Filter gesammelt; zum Dekantieren und Auswaschen dient heiße 2proz. Ammoniumchloridlösung. An der Schale haftendes Hydroxyd beläßt man dort. Man löst den Inhalt des Filters mit wenig heißer, verdünnter Salzsäure und läßt die Lösung in die vorher benutzte Porzellanschale fließen. Gründlich auswaschen! Nun wird die Hauptmenge der Säure mit Ammoniak, der letzte Rest wie oben mit Ammoniumcarbonat neutralisiert und Fällern und Filtrieren des Eisenhydroxydes wiederholt, wobei dieses jetzt natürlich quantitativ auf das Filter zu bringen ist (vgl. Aufgabe 34 c; bei etwaigem Lösen von Hydroxydresten in Salzsäure ist hier mit Urotropin zu fällen). Nach sorgfältigem Auswaschen mit der heißen Ammoniumchloridlösung wäscht man mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion nach und verascht das Filter naß.

b) Manganbestimmung.

Die mit 5 ccm 2n-Salzsäure versetzten Filtrate werden in einer 500 ccm-Porzellanschale konzentriert und in ein 800 ccm-Becherglas gegeben. Hier soll das Volumen etwa 400 ccm betragen. Man löst 20 g Ammoniumchlorid, versetzt mit einer Lösung von 2 g Ammoniumphosphat in 50 ccm Wasser und darauf vorsichtig mit Ammoniak, bis Lackmus stark gebläut wird. Das hierbei amorph ausfallende Mangan-Ammonium-phosphat wird durch kurzes Aufkochen der Flüssigkeit krystallinisch gemacht. Man fügt zur Lösung noch einige Tropfen Ammoniak, läßt abkühlen, filtriert den Niederschlag nach mehreren Stunden oder am nächsten Tag im Filtertiegel ab, wäscht ihn mit schwach ammoniakhaltigem Wasser aus, trocknet ihn bei 100° und glüht ihn im elektrischen Tiegelöfchen¹. Man bringt den Tiegel in das kalte Öfchen, schaltet den Strom ein, legt den Ofendeckel auf, sobald das Ammoniak aus dem Phosphat

¹ Heizen mit Gas führt leicht zu Verlusten durch Reduktion des Phosphates.

vollständig ausgetrieben ist, und hält den Ofen etwa 15 Minuten auf Höchsttemperatur. Es ist darauf zu achten, daß nichts von dem Deckel in den Tiegel fällt. Die Unterseite des Deckels ist peinlich sauber zu halten (nicht heiß auf die hölzerne Tischplatte legen u. dgl.). Der Filtertiegel wird vor der Leerwägung in derselben Weise ausgeglüht.

Anzugeben: Fe, Mn in 25 ccm.

41. Analyse des Kalifeldspats, KAlSi_3O_8 .

(Zu bestimmen: Kieselsäure, Aluminium, Kalium [Calcium, Magnesium].)

Verfahren: Das Mineral wird durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen. Den Schmelzkuchen behandelt man mit Salzsäure und scheidet dadurch die Kieselsäure ab, die nach dem Glühen als SiO_2 gewogen wird. Im Filtrat fällt man Al (und etwa vorhandene geringe Fe-Mengen) mit NH_3 als Hydroxyd (gewogen als Al_2O_3 [+ Fe_2O_3]) und bestimmt in der abfiltrierten Flüssigkeit Ca und Mg, falls sie zugegen sind, wie früher beim Dolomit.

Die K-Bestimmung erfolgt in einer zweiten Probe des Silikates durch Erhitzen mit trockenem $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCO}_3$. Dabei gehen Alkalimetalle in Chloride, die übrigen Metalle in Oxyde, die Kieselsäure in Calciumsilicat über. Beim Auslaugen des Glühproduktes mit Wasser wird das Alkalichlorid neben aus CaCO_3 entstandenem CaCl_2 gelöst. Man entfernt Ca durch Fällern mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, dampft das Filtrat ein und bestimmt K als K_2SO_4 .

Ausführung: a) Kieselsäurebestimmung.

Man wägt 0,7—1 g des staubfein zerkleinerten Feldspats in einem Platintiegel ab und bestimmt zunächst den Feuchtigkeitsgehalt des Minerals, indem man es bei 120° bis zur Gewichtskonstanz trocknet.

Zu dem getrockneten Silicat im Tiegel schüttet man 5—6 g calciniertes, feingepulvertes Natriumcarbonat „pro analysi“ und vermischt beide Stoffe innig mittels eines dünnen, rundgeschmolzenen Glasstäbchens, welches man schließlich mit etwas Carbonat abspült. Von der Vollständigkeit der Durchmischung hängt das Gelingen des Aufschlusses ab. Der Tiegel wird zunächst bedeckt über ganz kleiner, dann über voller Bunsenflamme, schließlich mit dem Mekerbrenner oder dem Gebläse erhitzt, bis die Masse klar geschmolzen ist und die Kohlendioxydentwicklung ganz aufgehört hat. Dann entfernt man den Deckel, faßt den Tiegel mit einer Zange und taucht ihn, ohne ihn zu schütteln, zur Hälfte in eine kleine Porzellanschale

mit destilliertem Wasser, bis die Schmelze rings zu erstarren beginnt. Nachdem der Tiegel außerhalb des Wassers vollständig erkaltet ist, schüttet man den Schmelzkuchen durch Umkehren des Tiegels und leichtes Klopfen auf die Tiegelfwand in ein 300 ccm-Becherglas und übergießt ihn mit 50 ccm Wasser, dem man allmählich 50 ccm konzentrierte Salzsäure hinzufügt. Manchmal gelingt das Entfernen des Schmelzkuchens nicht so leicht, besonders wenn der Tiegel schon stark verbeult ist. Es empfiehlt sich dann, einen Platindraht im Schmelzkuchen einfrieren zu lassen und den Tiegel nach völliger Abkühlung noch einmal stark und rasch zu erhitzen, so daß der Schmelzkuchen außen schmilzt und am Platindraht aus dem Tiegel herausgezogen werden kann. Oder man behandelt den Tiegel samt Inhalt im Becherglas mit Säure, bis alles Lösliche entfernt ist. In den ersten beiden Fällen benutzt man die zum Auflösen des Schmelzkuchens dienende Flüssigkeit zuvor, um die am Tiegel und Deckel zurückgebliebenen Substanzreste in das Becherglas zu spülen. Dieses ist mit einem Uhrglas bedeckt zu halten. Man beschleunigt die Auflösung durch Umrühren und Erwärmen über freier Flamme, kocht die Flüssigkeit, sobald die Kohlendioxydentwicklung aufgehört hat, fünf Minuten gelinde und spült sie dann in eine möglichst geräumige Platinschale¹. Die Schale darf zu höchstens $\frac{3}{4}$ gefüllt werden. Jetzt gilt es, alle Kieselsäure abzuscheiden, ohne zugleich Aluminiumhydroxyd unlöslich zu machen. Man verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad vollständig zur Trockene, wobei die Schale nicht zu tief im Wasserbad sitzen darf, damit der Inhalt nicht hochkriecht (vgl. S. 11), läßt den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen, verdünnt mit 75 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, dekantiert dreimal durch ein 9 cm-Filter von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab und wäscht diese auf dem Filter mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Das Filter stellt man beiseite, bis man auch die noch im Filtrat gelösten, beträchtlichen Mengen Kieselsäure abgeschieden hat. Das Filtrat wird in der zuvor benutzten Schale wieder eingedampft und, nachdem es ganz trocken geworden ist und den Chlorwasserstoffgeruch verloren hat, noch drei Stunden auf dem Wasserbad gelassen. Den Rückstand befeuchtet man wieder mit konzentrierter Salzsäure, läßt ihn 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fügt 75 ccm heißes Wasser hinzu, filtrierte die nun bis auf Spuren unlöslich gewordene Kieselsäure auf einem 7 cm-Filter ab und wäscht sie mit heißem Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion aus. Das Filtrat wird in einer

¹ In Ermangelung dieser in eine dunkelglasierte 400 ccm-Porzellanschale.

500 ccm-Porzellanschale aufgefangen. Die beiden Filter mit der Kieselsäure verbrennt man naß im Platintiegel und glüht diesen zuletzt $\frac{1}{4}$ Stunde über dem Mekerbrenner oder Gebläse.

Hierauf übergießt man das gewogene Siliciumdioxyd mit 2 ccm Wasser, fügt einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und 5 ccm ohne Rückstand flüchtige (Probe!) wässrige Flußsäure hinzu, dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad (im Flußsäure-Abzug!) ein, wiederholt diese Behandlung noch einmal, erwärmt danach den Tiegel zuerst vorsichtig über freier Flamme und glüht ihn schließlich (Prüfung auf Gewichtskonstanz). Ein hierbei bleibender Rückstand zeigt, daß das Siliciumdioxyd nicht rein war. Er besteht aus Al_2O_3 (+ Fe_2O_3), ist bei der späteren Bestimmung dieser Oxyde in Rechnung zu setzen und natürlich vom Gewicht des gefundenen Siliciumdioxydes abzuziehen.

b) Bestimmung des Aluminiums (+ Eisens, des Calciums und Magnesiums).

Aus der von der Kieselsäure abfiltrierten Lösung, welche häufig durch kleine, bei der weiteren Analyse nicht störende Mengen Platin verunreinigt ist, fällt man Aluminium- (und Eisen-) Hydroxyd mit Ammoniak nach der bei Analyse 37 gegebenen Vorschrift aus. Vom Aufschließen her enthält die Lösung viel Alkali; daher schließt das Hydroxyd Alkali ein, das auch durch langes Auswaschen nicht beseitigt werden kann. Deshalb löst man den gut ausgewaschenen Niederschlag in wenig, heißer 4n-Salzsäure, fängt die Lösung in der vorher benutzten Porzellanschale auf und fällt nochmals mit Ammoniak. Ist das geglühte Oxyd nicht weiß, d. h. enthält es mehr als Spuren Eisenoxyd, so titriert man das Eisen in anderen 75 ccm Flüssigkeit mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung (vgl. ebenfalls Analyse 37). Bei der Berechnung ist das im Siliciumdioxyd gefundene Aluminium- (und Eisen-) Oxyd zu berücksichtigen.

Sind Calcium und Magnesium in nicht zu vernachlässigender Menge in dem untersuchten Orthoklas vorhanden, so werden sie in dem Filtrat vom Aluminiumhydroxyd bestimmt. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an, dampft sie in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit 50 ccm 2proz. Salzsäure auf, filtriert die Lösung und scheidet im Filtrat Calcium und Magnesium wie beim Dolomit (Analyse 38) ab.

c) Kaliumbestimmung.

Man verwendet zum Aufschließen des Minerals reinstes, sublimiertes Ammoniumchlorid¹ und reinstes Calciumcarbonat¹.

¹ „Pro analysi“. Das gewöhnliche Calciumcarbonat enthält immer Alkali.

Man wägt 0,5—0,7 g feinstgepulverten Feldspat aus dem Wägröhrchen in einen auf schwarzem Glanzpapier stehenden Achatmörser hinein, mengt das Mineral mit etwa ebensoviel Ammoniumchlorid, fügt etwa 3 g Calciumcarbonat hinzu und bringt das sorgfältig gemengte und zerriebene Gemisch unter Benutzung eines nicht haarenden, trockenen Pinsels quantitativ in einen Platin-Fingertiegel¹. Auch dieser wird hierbei auf ein Stück schwarzes Glanzpapier von 25 cm im Quadrat gestellt, damit zur Seite fallende Teilchen nicht verlorengehen; man schneide das Glanzpapier so, daß seine Ränder nicht nach der Glanzseite hin aufgeworfen sind. Reibschale, Pistill und Pinsel werden mit 1 g Calciumcarbonat abgespült. Man drückt den Tiegel fest in ein kleines, an einem Stativring befestigtes Dreieck, stellt ihn durch Neigen des Dreieckes schräg und erwärmt ihn mit ganz kleiner Flamme (Schornstein auf dem Brenner!). Es beginnt sofort eine starke Ammoniakentwicklung. Sobald sie nach etwa 15 Minuten nachläßt, erhitzt man den Tiegel stärker während etwa $\frac{3}{4}$ Stunden. Der vordere Teil mit dem Deckel darf dabei nicht zu heiß werden, Rotglut nicht erreichen, damit sich kein Kaliumchlorid verflüchtigt. Nach dem Erkalten läßt sich die zusammengebackene Masse durch leises Klopfen meist ohne Schwierigkeit aus dem Tiegel entfernen; sonst befeuchtet man sie mit etwas Wasser. Man behandelt sie in einer Platin- oder dunkelglasierten Porzellanschale mit 100 ccm heißem Wasser, indem man die gesinterten Teile mit einem Pistill zu Pulver zerdrückt. Wenn alles zerfallen ist, dekantiert man dreimal mit 50 ccm kochendem Wasser, in welchem man den Niederschlag zunächst einige Minuten lang aufrührt, filtriert das Ungelöste ab und wäscht es aus. Beim Behandeln mit warmer Salzsäure darf dieser Rückstand kein unzersetztes Mineral hinterlassen; sonst war der Aufschluß nicht vollständig.

Zur Abscheidung des in Lösung gegangenen Calciums versetzt man die filtrierte Lösung in einer 500 ccm-Porzellanschale mit 10 ccm 10 proz. Ammoniak und einer Lösung von 2 g Ammoniumcarbonat in einigen Kubikzentimetern Wasser, erhitzt die Flüssigkeit, filtriert das Calciumcarbonat ab und wäscht es gut aus. Das Filtrat wird in der früher benutzten Schale auf dem Wasserbad eingedampft und der trockene Rückstand durch vorsichtig gesteigertes Erhitzen auf dem Finkenturm von Ammoniumsalz befreit. Das zurückbleibende Salz löst man in 5 ccm Wasser, versetzt die Lösung zur Fällung der letzten Spuren Calcium mit einigen Tropfen Ammoniak- und Ammoniumoxalatlösung und läßt sie über Nacht stehen. Dann

¹ Oder im Notfall in einen großen, gewöhnlichen Platintiegel.

filtriert man sie durch ein 5 cm-Filter vom Calciumoxalat in einen gewogenen Tiegel hinein ab, dampft sie ein und erhitzt den Rückstand bis zur Zersetzung und Verflüchtigung der Ammoniumsalze. Die erkaltete Masse führt man entsprechend Aufgabe 31b in das Sulfat über.

Anzugeben: % SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 (+ Fe_2O_3 , CaO , MgO), berechnet auf das bei 120° getrocknete Mineral; % Feuchtigkeitsgehalt.

42. Bestimmung von Arsen und Antimon in einer salzsauren Lösung von Kaliumarsenat und Antimon III-chlorid.

Verfahren: Aus der stark salzsauer gemachten Lösung, wird das As nach Zugabe von Hydrazinsalz und KBr als Reduktionsmittel als AsCl_3 verflüchtigt und im Destillat bromometrisch titriert.

Sb fällt man im Destillationsrückstand mit H_2S als Sb_2S_3 und wägt es auch als solches, nachdem es in einer CO_2 -Atmosphäre auf 300° erhitzt worden ist.

Ausführung: a) Arsenbestimmung.

Der für die Destillation des Arsens erforderliche Apparat wird durch Abb. 29 veranschaulicht; er ist vom Assistenten zu entleihen.

25 ccm Lösung werden im Rundkolben des Apparates mit 100 ccm rauchender Salzsäure ($D = 1,19$), 1 g Kaliumbromid und 3 g Hydrazinsulfat versetzt. Man verbindet den Kolben mittels des Schlif-fes mit dem in seinem mittleren Teil gekühlten, mindestens 8 mm weiten Destillationsrohr und gibt in den als Vorlage dienenden, tief in kaltem Wasser stehenden Erlenmeyerkolben¹ 200 ccm Wasser. Das Destillationsrohr soll einige Millimeter über dem Wasser enden. Man erhitzt den Kolbeninhalt zum Sieden, so daß er im Lauf einer Stunde auf ein Volum von 20—30 ccm

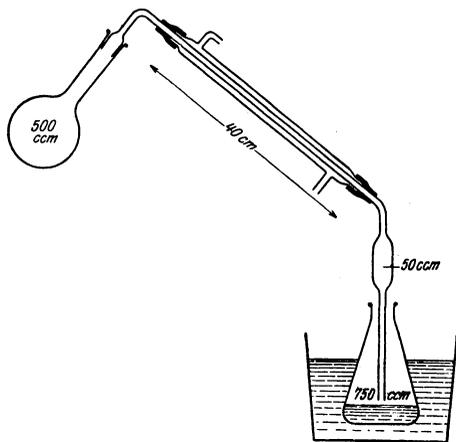


Abb. 29. Apparat für die Arsendestillation.

¹ Er wird mit einer Stativklammer so befestigt, daß auch sein Boden vom Wasser umgeben ist.

eingedampft wird (vorher Marke am Kolben anbringen!). Die Destillation muß so langsam erfolgen, daß sich die Vorlage nicht stark erwärmt (?). Überhitzen der Kolbenwandung ist zu vermeiden (Asbestplatte mit kleinem Ausschnitt), damit das Arsenchlorid nicht wieder hydrolysiert wird.

Das Arsen befindet sich nun in der Vorlage. Man spült in diese hinein das Destillationsrohr aus und bestimmt das Arsen bromometrisch wie das Antimon in Aufgabe 23, jedoch ohne weiteren Salzsäurezusatz und in der Kälte.

b) Antimonbestimmung.

Der Kolbeninhalt wird in einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben gespült, dabei mit 200 ccm Wasser verdünnt¹, bis zum Sieden erhitzt und während des Abkühlens $\frac{1}{2}$ Stunde mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man filtriert das Antimonsulfid nach vorhergehendem Dekantieren in einen Filtertiegel, wäscht es mit 1 proz. Essigsäure, danach mit Alkohol und erhitzt es eine Stunde im Aluminiumblock auf 300° unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd. Der graue Rückstand ist dann reines Antimontrisulfid; ihm vorher beigemengter Schwefel ist verflüchtigt, Antimonpentasulfid in Trisulfid und Schwefel zerfallen. Das Antimonsulfid ist in der Hitze sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Man bedeckt den Aluminiumblock mit zwei gut passenden Uhrgläsern, um das Eindringen von Luft zu verhüten. Das Kohlendioxyd entnehme man einem schon längere Zeit benutzten Kippischen Apparat, nicht einer Bombe, da es in dieser meist lufthaltig ist. Auch beim Abkühlen des Aluminiumblockes leitet man fortgesetzt Kohlendioxyd ein. Weiße Stellen am Antimonsulfid beweisen, daß es sich oxydiert hat.

Anzugeben: As, Sb in 25 ccm.

43. Analyse von Antimon-Blei-Sulfid.

(Zu bestimmen: Blei, Antimon, Schwefel.)

Verfahren: Die Substanz wird im Chlorstrom erhitzt; das dabei entstehende Sublimat fängt man in weinsäurehaltiger Salzsäure auf. Es verflüchtigen sich Antimonchlorid und Schwefelchlorid, es hinterbleibt Bleichlorid. Der Schwefel findet sich nach Beendigung des „Chloraufschlusses“ in der Vorlage als Schwefelsäure.

¹ Einen etwa ausfallenden Niederschlag bringt man durch wenig Salzsäure in Lösung. Auch der Kolben wird, falls sich in ihm Antimonoxychlorid ausscheidet, mit Salzsäure ausgespült.

Der nicht flüchtige Rückstand wird in Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft. Das Blei geht dabei in PbSO_4 über, wird in dieser Form abfiltriert, gegläht und zur Wägung gebracht.

Aus der sauren Lösung des Sublimats fällt man das Antimon mit Schwefelwasserstoff als Sulfid (gewogen als Sb_2S_3).

Die in der Vorlage befindliche Schwefelsäure wird in einem anderen Teil der Lösung als BaSO_4 bestimmt.

Ausführung: a) Das Aufschließen der Substanz.

Die Zersetzung durch Chlor nimmt man in dem durch Abb. 30 wiedergegebenen Apparat vor. A, das Aufschlußrohr, wird hergestellt, indem man ein etwa 15 mm weites, 50 cm langes Glas-

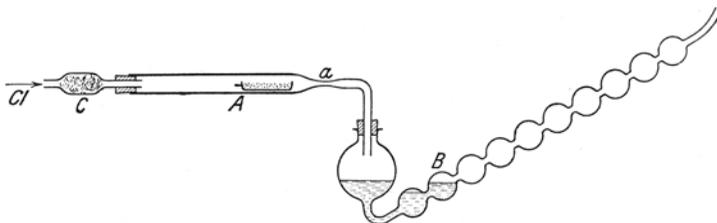


Abb. 30. Apparat zum Chloraufschluß.

rohr vor dem Gebläse am einen Ende auf eine Strecke von ungefähr 10 cm zu etwa 8 mm Dicke auszieht, bei α , dicht am weiten Teil des Rohres, eine 2 mm weite Verengung anbringt und das dünnere Rohrstück in der Mitte rechtwinklig umbiegt. An das sorgfältig zu trocknende Rohr A schließt sich auf der einen Seite als Vorlage ein sog. Zehnkugelrohr B (vom Assistenten) an, welches ein sehr wirksames Waschen durchstreichender Gase mit Flüssigkeit erlaubt. Man gibt von dieser so viel hinein, daß sie etwa 5—6 Kugeln füllt, wenn man bei der in der Abb. gezeichneten Stellung des Rohres von der großen Kugel aus hindurchbläst. Die Vorteile dieser Vorlage beruhen darauf, daß das Gas, welches abwechselnd aus engen in weitere Räume strömt, gründlich durchgewirbelt wird und mit dem Absorptionsmittel in innige Berührung kommt und daß ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit ausgeschlossen ist, da diese von der großen Kugel aufgenommen wird, sobald hier Unterdruck entsteht. Auf der anderen Seite von A wird bei der Analyse das Chlor eingeleitet. Man entnimmt es entweder einer Bombe oder stellt es nach einem der bekannten Verfahren¹ selbst her. Man

¹ Am besten durch Zutropfenlassen von starker Salzsäure zu festem Kaliumpermanganat.

leitet es durch eine Waschflasche mit Wasser, die bei Verwendung von Bombenchlor fortfallen kann, und durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. An diese schließt sich ein mit scharf getrockneter Glaswolle dicht gefülltes Rohr (C der Abb. 30) an, in welchem mitgerissene Säuretröpfchen zurückgehalten werden. Die gasdichte Verbindung von C mit A und A mit B erfolgt durch fehlerfreie, tadellos gebohrte Gummistopfen, denen man durch längeres Kochen in Natronlauge oberflächlich den Schwefel (?) entzogen hat¹. Das Zehnkugelrohr füllt man mit 10 proz. Salzsäure, in welcher 3—4% Weinsäure gelöst wurden.

Man wägt 0,7—0,8 g der fein zerkleinerten Substanz aus dem Wägeröhrchen in ein getrocknetes Porzellanschiffchen hinein und bringt dieses in Rohr A nahe an die Verengung. Nachdem man die Dichtigkeit des Apparates geprüft hat (?), läßt man Chlor zutreten, so daß etwa 3 Blasen in der Sekunde die Waschflaschen durchstreichen². Sobald das Sulfid mit dem Gas in Berührung kommt, erwärmt es sich, und es bildet sich ein Sublimat. Damit letzteres nicht die Verengung a verstopft, hält man diese dauernd warm. Wenn die Reaktion vorüber und wieder Abkühlung eingetreten ist, erhitzt man den Teil von A, in dem sich das Schiffchen befindet, mit einem Bunsenbrenner vorsichtig auf etwa 300° (also erheblich unter Rotglut). Man sorgt durch Regelung des Erwärmens dafür, daß der weite Teil von A von Sublimat frei bleibt und daß sich dieses nur hinter der Verengung a kondensiert. Man läßt, sobald sich aus dem Schiffchen nichts mehr verflüchtigt, den Apparat erkalten, unterbricht den Chlorstrom, stellt im Apparat durch kurzes Lüften des Stopfens zwischen A und C Atmosphärendruck her und trennt den engen und weiteren Teil von A, indem man das Rohr bei a mit einer kleinen Stichflamme (Handgebläse) durchschmilzt und die beiden Stücke auseinanderzieht. Das kleinere von diesen läßt man in Verbindung mit der Vorlage über Nacht stehen, damit das Sublimat Wasser aufnimmt.

b) Bleibestimmung.

Das Schiffchen wird an seiner Öse mit einem hakenförmig gebogenen Glasstab aus Rohr A herausgezogen und in einer dunkelglasierten 200 ccm-Porzellanschale mit wenig, verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt. Sobald die Substanz in Lösung

¹ Empfehlenswerter ist eine Apparatur, die statt der Stopfen (Normal-) Schiffe enthält. Diese werden am besten mit sirupöser Phosphorsäure gedichtet.

² Fehlt es am nötigen Überschuß von Chlor, so verflüchtigt sich unoxydierter Schwefel und sammelt sich in Form gelber Flocken in der Vorlage an. Der Chlorstrom ist in diesem Fall sofort zu verstärken.

gegangen ist, entfernt man das Schiffchen, spült es ab, versetzt die Flüssigkeit mit 2 ccm 50 proz. Schwefelsäure, dampft sie auf dem Wasserbad möglichst ein und erhitzt sie, bis dicke, weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Dann kühlt man die Schale ab, verdünnt ihren Inhalt mit je 10 ccm Wasser und Alkohol und läßt sie bedeckt über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird in einen Filtertiegel filtriert, mit Alkohol ausgewaschen und bis zu beginnender Rotglut erhitzt, wobei man den Tiegel in den Schutztiegel stellt.

c) Schwefelbestimmung.

Nachdem die Vorlage B genügend lange gestanden hat, schneidet man die beim Abschmelzen der Verengung a gebildete Spitze ab und leitet von hier aus $\frac{1}{2}$ Stunde einen langsamen Kohlendioxidstrom durch das Zehnkugelrohr, um die Hauptmenge des in der Flüssigkeit gelösten Chlors zu entfernen. Dann nimmt man das rechtwinklig gebogene Glasrohr aus B heraus und löst das in ihm befindliche Sublimat in weinsäurehaltiger Salzsäure (s. o.). Man läßt die Lösung durch einen Trichter in einen 500 ccm-Meßkolben fließen, spült den Inhalt der Vorlage dazu¹ und füllt die Flüssigkeit auf 500 ccm auf.

In 200 ccm dieser Lösung bestimmt man die Schwefelsäure nach der bei Analyse 32 gegebenen Vorschrift.

d) Antimonbestimmung.

Weitere 200 ccm Lösung dienen zur Antimonbestimmung. Man fällt das Antimon in einem 300 ccm-Becherglas, indem man in die auf dem Wasserbad erhitzte Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff einleitet. Das Antimonsulfid wird dann wie bei Analyse 42 weiter behandelt.

Anzugeben: % Pb, Sb, S.

Bemerkung: Das Aufschließen im Chlorstrom läßt sich häufig, z. B. bei der Analyse sulfidischer Mineralien, mit Vorteil zur Trennung von Elementen benutzen, deren Chloride verschieden flüchtig sind. Flüchtig sind u. a. die Chloride von Aluminium, Antimon, Arsen, Eisen, Quecksilber, Zink, Zinn. Es sei hervor gehoben, daß sich bei der Analyse eisenhaltiger Substanzen nach diesem Verfahren Eisen III-chlorid meist im Sublimat und Rückstand vorfindet.

¹ Etwa vorhandene geringe Mengen von milchig abgeschiedenem, freien Schwefel (s. o.) kann man jetzt noch durch Zugeben von einigen Tropfen Brom und Erwärmen oxydieren.

44. Colorimetrische Bestimmung des Bleis in einer sehr verdünnten, neutralen Bleinitratlösung.

Allgemeines über Colorimetrie. Bei der colorimetrischen Analyse bestimmt man die Menge eines Stoffes aus der Farbstärke einer Lösung, indem man diese mit Lösungen desselben Stoffes von bekanntem Gehalt vergleicht. Starkgefärbte, lösliche Verbindungen (z. B. Permanganate) untersucht man ohne weiteres, andere, nachdem man sie durch passende Reagentien in solche verwandelt hat (z. B. Ammoniak mittels Nessler's Reagens). Statt wahrer Lösungen eignen sich zur colorimetrischen Bestimmung vielfach auch die gefärbten kolloiden Lösungen, welche manche äußerst verdünnte Lösungen mit Reagentien geben, durch die sie bei größerer Konzentration ausgefällt werden. Derartige Färbungen müssen in der Regel bald nach ihrer Herstellung untersucht werden, da nach längerer Zeit Ausflockung stattfindet. Ein Beispiel bietet die unten beschriebene colorimetrische Bleianalyse, bei welcher die Bildung von kolloidem Bleisulfid benutzt wird. Die Colorimetrie findet mit besonderem Vorteil zur Bestimmung sehr kleiner Stoffmengen Verwendung.

Die Ausführung einer colorimetrischen Analyse kann nach zwei Verfahren geschehen. Man sucht entweder diejenige Lösung bekannten Gehaltes, welche bei gleicher Schichtdicke dieselbe Farbe und natürlich auch dieselbe Konzentration hat wie die zu prüfende Lösung. Das ist mit sehr einfachen Hilfsmitteln möglich (s. u.). Bei farbigen Flüssigkeiten, welche sich beim Aufbewahren nicht verändern, kann man eine Reihe verschieden konzentrierter Vergleichslösungen ständig bereithalten. Bei dem zweiten Verfahren macht man von der Tatsache Gebrauch, daß zwei Lösungen desselben Stoffes von verschiedener Schichtdicke gleich stark gefärbt erscheinen, wenn ihre Konzentrationen den Schichtstärken umgekehrt proportional sind (Beersches Gesetz). Man verändert in besonderen Apparaten (Colorimetern) die Schichthöhe einer der beiden zu vergleichenden Lösungen, bis beide gleichgefärbt sind, und berechnet die gesuchte Konzentration aus dem Verhältnis der Schichtdicken.

Verfahren: Man versetzt die gegebene Bleilösung mit überschüssiger Sulfidlösung unter Benutzung von Gummi arabicum als Schutzkolloid und sucht aus einer Reihe ebenso behandelter Vergleichslösungen von verschiedenen, bekannten Bleigehalten diejenige heraus, welche in derselben Schichtdicke gleichgefärbt erscheint. Ihre Konzentration ist auch die der gegebenen Lösung.

Die Analyse kann nur bei Tageslicht ausgeführt werden. Man arbeite möglichst schnell.

Ausführung¹: Man trocknet 1 g reinstes, käufliches (nötigenfalls umkrystallisiertes) Bleinitrat bei 120°, wägt 0,0160 g davon ab und löst es im Meßkolben zu 1 l. Mit der im ccm 0,01 mg Pb enthaltenden Lösung (A) füllt man eine Bürette. Indem man je 40, 30, 20 und 10 ccm dieser Flüssigkeit im Meßzylinder auf 50 ccm verdünnt, stellt man vier weitere Lösungen (B, C, D, E) her, die 0,008, 0,006, 0,004 und 0,002 mg Pb im ccm enthalten.

An einem von 10 etwa gleich weiten und hohen Reagensgläsern bringt man eine 3 cm vom Rand entfernte Marke an und bezeichnet genau dieselbe (vom Boden gemessene) Höhe in der gleichen Weise an den übrigen 9 Gläsern. In jedes der 10 Gläser werden 5 Tropfen einer 1proz. Gummi-arabicum-Lösung gegeben. Darauf füllt man Nr. 1 mit der gegebenen Bleilösung, Nr. 2–6 mit den Vergleichslösungen A, B, C, D, E, Nr. 7 mit reinem Wasser bis zu den Marken an. Nun gibt man in alle sieben je 3–4 Tropfen farblose, etwa 10proz. Natriumsulfidlösung, schüttelt oder rührt die Flüssigkeiten gut durch und vergleicht ihre Färbungen. Man hält je eine Vergleichslösung dicht neben die zu analysierende, indem man von oben gleichzeitig durch beide Flüssigkeiten gegen einen mit hellem, zerstreuten Licht gleichmäßig beleuchteten weißen Untergrund (schräggestelltes Blatt Papier od. dgl.) sieht. Ohne Schwierigkeit ist so zu erkennen, zwischen welchen Konzentrationen der Vergleichslösungen die zu bestimmende Konzentration liegt. Sobald dies festgestellt ist, bereitet man drei weitere Vergleichslösungen von Zwischenkonzentrationen, so daß ihr Pb-Gehalt im ccm von einer zur anderen um 0,0005 mg steigt, gießt sie in die Reagensgläser Nr. 8, 9, 10 und vergleicht sie ebenfalls mit der gegebenen Lösung. Lag deren Färbung z. B. zwischen denjenigen von C und D (0,006 und 0,004 mg/ccm), so hat man den drei neuen Lösungen die Stärken 0,0055, 0,0050, 0,0045 mg/ccm zu geben, also je 27,5, 25 und 22,5 ccm der Lösung A auf 50 ccm zu verdünnen.

Durch die Analyse, welche zu wiederholen ist, bis eindeutige Ergebnisse erzielt werden, ist die Konzentration der analysierten Bleilösung auf 0,0005 mg Pb/ccm genau bestimmt.

Übersteigt der Bleigehalt der gegebenen Lösung 0,01 mg im ccm, so ist die durch den Sulfidzusatz bewirkte Schwärzung für die Vergleichung zu groß; die Flüssigkeit wird dann vor der Analyse entsprechend verdünnt.

Anzugeben: mg Pb in 25 ccm.

¹ Steht ein Colorimeter zur Verfügung, so ist dieses für die Analyse zu benutzen.

IV. Elektroanalyse.

Allgemeines.

Die wässrigen Lösungen vieler Stoffe¹ sind bekanntlich Leiter des elektrischen Stromes, und zwar elektrolytische Leiter, d. h. der Durchgang der Elektrizität ist bei ihnen, im Gegensatz zu den metallischen Leitern, an den Ablauf chemischer Reaktionen geknüpft.

Unterwirft man die Lösung eines Elektrolyten der Einwirkung passend gewählter elektrischer Kräfte, indem man z. B. zwei mit je einem Pol einer geeigneten Stromquelle in Verbindung stehende metallische Leiter, „Elektroden“, in die Flüssigkeit eintaucht, so beginnt eine Verschiebung der bis dahin in der Lösung gleichmäßig verteilten Ionen. Unter der Einwirkung der elektrischen Ladung der Elektroden wandern die negativ geladenen Ionen als „Anionen“ an die mit dem positiven Pol der Stromquelle verbundene Elektrode, die „Anode“, die positiven Ionen entsprechend als „Kationen“ an die negative „Kathode“. An den Elektroden findet ein Ausgleich der Elektrodenladung mit der entgegengesetzten Ladung der Ionen statt; die letzteren gehen in den elektrisch neutralen Zustand über und nehmen die uns bekannten Eigenschaften der betreffenden chemischen Stoffe an. Diese scheiden sich in vielen Fällen unverändert ab, Metalle in Form eines festen Überzuges, Gase als Blasen; oft reagieren sie mit der Elektrolytflüssigkeit, wie z. B. bei der Elektrolyse einer Natriumchloridlösung an der Kathode nicht freies Natrium, sondern Natriumhydroxyd und Wasserstoff entstehen. Die quantitative Elektroanalyse macht überwiegend vom ersten, nur selten vom zweiten Fall Gebrauch. Ein Beispiel für diesen ist die elektrolytische Bestimmung der Alkalien und Erdalkalien, welche sich auf die Titration der elektrolytisch gebildeten Basen gründet. Im allgemeinen aber dient der elektrische Strom bei der Analyse nur zur Ausfällung der zu bestimmenden Stoffe, deren Gewicht dann durch Wägung ermittelt wird, so daß die meisten elektroanalytischen Verfahren der Gewichtsanalyse zuzuzählen sind. Die wichtigsten von ihnen gelten der Bestimmung der Metalle. Man scheidet diese mit wenigen Ausnahmen an der Kathode ab. Die Ausnahmen finden bei denjenigen Metallen statt, welche sich durch anodische Oxydation in analytisch brauchbare, unlösliche und luftbeständige Oxyde überführen lassen. Während sich an der

¹ Nur wässrige Lösungen finden bei den gebräuchlichen Elektroanalysen Anwendung.

Kathode Reduktionsvorgänge abspielen, erfolgt an der Anode, an welcher ja in der Regel Sauerstoff entwickelt wird, eine Oxydation mancher Substanzen. So können z. B. Blei und Mangan als Dioxyde elektrolytisch an der Anode quantitativ gefällt werden.

Spannung, Stromstärke und Widerstand werden nach Volt (V), Ampere (A) und Ohm (Ω) gemessen. Nach dem Ohmschen Gesetz gilt

$$A = \frac{V}{\Omega} \quad \text{oder} \quad A = \frac{V}{\Omega_1 + \Omega_2 + \dots},$$

wenn sich mehrere Widerstände im Stromkreise befinden.

Der Widerstand. Die Stromstärke bei der Elektrolyse läßt sich durch Veränderung des „inneren“ Widerstandes der Elektrolytflüssigkeit oder durch Einschalten eines „äußeren“ Widerstandes in den Stromkreis regeln. Der innere Widerstand wird z. B. verkleinert durch Zugeben von Salzen oder Säuren zum Elektrolyten, durch Elektrolysieren bei erhöhter Temperatur, durch Vergrößern und Einandernähern der Elektroden. Für den zweiten Zweck verwendet man Regulierwiderstände, bei denen man durch Verschieben eines Kontaktes auf einem Widerstandsdraht die Größe des eingeschalteten Widerstandes verändern kann. Auf jedem Regulierwiderstand sind sein Widerstand und die Höchststromstärke angegeben, mit welcher er belastet werden darf. Wenn äußerer und innerer Widerstand von gleicher Größenordnung sind, ist es für die Stromregelung am günstigsten (?).

Die Stromstärke. Nach dem Faradayschen Gesetz ist die bei einer Elektrolyse an der Elektrode ausgeschiedene Substanzmenge der Stromstärke proportional. Je größer die Stromstärke ist, um so schneller wird eine Elektroanalyse zu beenden sein. Der Steigerung der Stromstärke ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß beim Durchgang zu großer Elektrizitätsmengen durch die Elektroden, d. h. bei zu großer „Stromdichte“, eine Verarmung der Lösung an den abzuschiedenden Ionen in der unmittelbaren Umgebung der Elektrode erfolgt, da die verschwundenen Ionen nicht rasch genug aus den entfernteren Teilen der Lösung durch Diffusion und Strömung ersetzt werden können. Die Folge davon ist, daß unter Beteiligung des Lösungsmittels Nebenreaktionen auftreten, an der Kathode z. B. Wasserstoff-, an der Anode Sauerstoffentwicklung, Erscheinungen, welche bei der Elektroanalyse vermieden werden müssen. Gleichzeitig entstehender Wasserstoff macht beispielsweise eine ausgefällte Metallschicht schwammig und bröckelig, für eine quantitative Bestimmung also ungeeignet. Um derartige

Mißerfolge auszuschließen, gibt man in den Vorschriften für die einzelnen Elektroanalysen meist die einzuhaltende Stromdichte an, d. h. das Verhältnis zwischen Stromstärke und Elektrodenoberfläche, auf das es hier ankommt, in Form der „normalen Stromdichte“ (N. D.₁₀₀), der Stromstärke für 1 qdm = 100 qcm Elektrodenoberfläche.

Ist z. B. bei einer Elektrolyse vorgeschrieben „N. D.₁₀₀ = 1 A“, und hat man die Oberfläche der benutzten Kathode¹ zu 25 qcm ermittelt, so muß die Stromstärke bei der Zersetzung 0,25 A betragen.

Die Stromstärke wird an einem mit der Zersetzungszelle „hintereinander“ geschalteten Amperemeter abgelesen.

Nach dem zweiten Faradayschen Gesetz verhalten sich die durch gleiche Elektrizitätsmengen (Einheit: das Coulomb = 1 Ampere-Sekunde) abgeschiedenen Ionenmengen wie deren Äquivalentgewichte. Zur Abscheidung je eines Vals wird daher bei allen Ionen die gleiche Elektrizitätsmenge gebraucht, nämlich 96490 Coulomb (1 Faraday = 1 F). Z. B. scheidet aus einer Kupfer II-sulfatlösung ein Strom von 1 Ampere in 96490 Sekunden (86400 Sekunden = 24 Stunden) $(\text{Cu})/2 = 32,94$ g Kupfer aus; aus einer Kupfer I-Lösung dagegen das Doppelte.

Die Spannung. Vergrößert man bei der Elektrolyse z. B. einer Salzlösung die Elektrodenspannung allmählich von Null an, so erfolgt unterhalb einer gewissen Spannung kein dauernder Stromdurchgang; ein kleiner Ausschlag, den man beim Einschalten des Stromes am Amperemeter beobachtet, geht sofort wieder zurück. Der angewandten elektromotorischen Kraft, die einen Strom durch den Elektrolyten hindurchtreiben will, wirkt eine elektrische Gegenkraft entgegen, die man als galvanische Polarisierung bezeichnet. Sie wird durch die elektromotorische Kraft verursacht, welche von den bei der betreffenden Elektrolyse an den Elektroden abgeschiedenen Stoffen in Berührung mit dem Elektrolyten ausgeht, und setzt sich aus den an beiden Elektroden auftretenden Potentialen zusammen. So ist z. B. die Polarisierungsspannung bei der Elektrolyse einer 1 n-Salzsäure 1,36 V, weil die elektromotorische Kraft der galvanischen Kette Wasserstoff–1 n-Salzsäure–Chlor 1,36 V beträgt. Die „Zersetzungsspannung“, die zur elektrolytischen Zer-

¹ Die Oberfläche der viel verwendeten zylindrischen Drahtnetzelektroden wird nach der Formel $S = 2\pi d \cdot l \cdot b \sqrt{n}$ berechnet, wo S die Oberfläche, d den Drahtdurchmesser, n die Anzahl Maschen im qcm, l den Umfang und b die Höhe des Zylinders bedeuten. Im allgemeinen kann man mit einer engmaschigen Drahtnetzelektrode verfahren, als wenn sie ein zusammenhängendes Blech von den gleichen äußeren Abmessungen wäre.

legung einer Lösung erforderlich ist, muß die Polarisationsspannung überwinden, sie also übertreffen.

Die folgende Tabelle zeigt die Potentiale, welche verschiedene Metalle und einige Halogene in einer n-Elektrolytlösung gegenüber ihren Ionen annehmen, wie üblich auf die n-Wasserstoffelektrode = 0 bezogen.

K/K ⁺	— 3,02 V	H ₂ /2 H ⁺	0 V
Mg/Mg ²⁺	— 1,55 „	Cu/Cu ²⁺	+ 0,34 „
Zn/Zn ²⁺	— 0,76 „	Ag/Ag ⁺	+ 0,80 „
Fe/Fe ²⁺	— 0,43 „	Hg/Hg ²⁺	+ 0,86 „
Co/Co ²⁺	— 0,29 „	Au/Au ⁺	+ 1,5 „
Ni/Ni ²⁺	— 0,22 „		
Pb/Pb ²⁺	— 0,12 „	2 Cl ⁻ /Cl ₂	+ 1,36 V
Fe/Fe ³⁺	— 0,04 „	2 F ⁻ /F ₂	+ 1,9 „

Die Vorzeichen der Potentiale entsprechen hier der Polarität, die die betreffende Elektrode in der galvanischen Kette gegenüber der Wasserstoffelektrode annimmt. Die entsprechenden Abscheidungsspannungen haben das umgekehrte Vorzeichen.

Wie die Entstehung der elektromotorischen Kraft an der Berührungsfläche Elektrode/Elektrolyt durch die Wechselwirkung zwischen dem sog. Lösungsdruck, welcher Ionen aus der Elektrode in die Lösung zu treiben sucht, und dem osmotischen Druck der Ionen innerhalb der Lösung zu erklären ist, entnehme man den Büchern¹. Hier sei nur hervorgehoben, daß die Elektrodenpotentiale und damit auch die Abscheidungspotentiale von der Konzentration des Elektrolyten abhängen. Sie steigen z. B. bei einwertigen Ionen um 0,06 V bei Verringerung der Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz.

Unter Berücksichtigung der Zersetzungsspannung hat die Berechnung der Stromstärke (A) bei Elektrolysen nach der Formel

$$A = \frac{\text{Klemmenspannung minus Zersetzungsspannung (in V)}}{\Omega}$$

zu erfolgen.

Da die Zersetzungsspannung für verschiedene Ionen verschieden ist, gelingt es z. B., zwei in Lösung befindliche Metalle, etwa Kupfer und Nickel, zu trennen, indem man die „Klemmenspannung“, d. i. die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, so regelt, daß sie zur Abscheidung des einen, nicht aber des anderen Metalles genügt. Ist das erste Metall entfernt, so kann man durch Erhöhen der Spannung auch das zweite ausfällen.

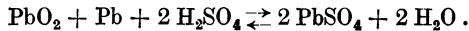
Die Spannungsmessung ist also für die Elektrolyse von großer Bedeutung. Sie geschieht in der Regel mit einem Voltmeter, das

¹ Nachlesen: Foerster: Elektrochemie wässriger Lösungen, 3. Auflage (1922), S. 151—156.

parallel zum Elektrolyten zwischen beiden Elektroden an deren Klemmen angeschlossen wird. Für die Trennung von Metallen, deren Zersetzungsspannungen nahe beieinanderliegen, muß man das „Kathodenpotential“, d. h. die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Elektrolyt messen und regeln. Dafür ist eine umständlichere Apparatur erforderlich (vgl. die Literatur).

Die Trennungsmöglichkeiten erfahren dadurch eine Einschränkung, daß, wie erwähnt, die Zersetzungsspannung von der Konzentration des abzuscheidenden Ions im Elektrolyten abhängt. Metalle mit nahe benachbarten Abscheidungsspannungen, z. B. Kobalt und Nickel, sind daher elektrolytisch nicht zu trennen, weil man bei sinkender Nickelkonzentration die Spannung, um alles Nickel abzuscheiden, so hoch steigern muß, daß man bereits in das Gebiet der Kobalt-Abscheidungsspannung kommt (vgl. die obige Tabelle). In ähnlichen Fällen kann man sich manchmal helfen, indem man der Elektrolytflüssigkeit ein Reagens zusetzt (Kaliumcyanid ist oft dafür geeignet), das mit einem der beiden Metallionen Komplexe bildet und dadurch die Konzentration der einfachen Metallionen so herabsetzt, daß die elektrolytische Trennung der beiden Metalle möglich wird.

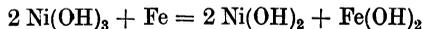
Stromquellen. Die gebräuchlichste Stromquelle für die meisten Elektroanalysen ist der Bleiakkumulator. Die Reaktionsgleichung für die stromliefernden Vorgänge ist



Beim „Laden“ des Bleiakkumulators gilt die von rechts nach links gelesene Gleichung, beim „Entladen“ vollzieht sich die umgekehrte Reaktion.

Im geladenen Bleiakkumulator stehen sich Bleidioxid (+ Pol; braun) und metallisches Blei (– Pol) in verdünnter Schwefelsäure gegenüber. Die elektromotorische Kraft des Bleisammlers beträgt während des größten Teiles der Entladung 2,0 V. Ist die Spannung eines Bleiakkumulators, die vor jeder Benutzung mit dem Voltmeter zu messen ist, auf 1,90 V gesunken¹, so muß er frisch geladen werden. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Akkumulatoren stellt man Stromquellen mit höheren Spannungen als 2 V her.

Der Edisonakkumulator hat eine mittlere Entladespannung von 1,35 V. Der Elektrolyt ist Kalilauge. Die stromliefernde Reaktion kann etwa



¹ Genauer unterrichtet man sich über den Grad der Entladung durch Messen der Säuredichte.

formuliert werden. In Wirklichkeit ist sie weniger einfach, weil mehrere Eisenoxyde auftreten.

Die Elektroden. Man verwendet bei der quantitativen Elektrolyse fast stets Platinelektroden und gibt der Elektrode, an welcher die Fällung stattfinden soll, eine möglichst große Oberfläche, um die Stromstärke groß wählen zu können (s. o.).

Benutzt man als Fällungselektrode eine (für manche Analysen zweckmäßigerweise mattierte) Platinschale, in welche die zu elektrolysierende Flüssigkeit hineingegossen wird, so dient als zweite Elektrode meist eine kleinere, durchlochte Platinschale oder -scheibe an einem starken Draht aus Platin-Iridium (s. Abb. 31 I). Wenn man die Zersetzung in einem Becherglas ausführt, verwendet man als Fällungselektrode meist eine Drahtnetzelektrode (Abb. 31 II), welche aus einem durch stärkere Drähte versteiften Zylinder aus feinem Platindrahtnetz und einem Haltedraht besteht; als zweite Elektrode benutzt man einen am Ende spiralig gewundenen, starken Platindraht. Abb. 31 III zeigt eine zugleich als Rührer dienende Drahtnetzelektrode (vgl. Analyse 49). Die Haltedrähte müssen hinreichend lang sein (vgl. Nr. 45). Elektrolysegefäß und Elektroden werden in einem Elektrolysestativ befestigt, dessen Klammern mit Klemmen für die Stromzuführung versehen sind und

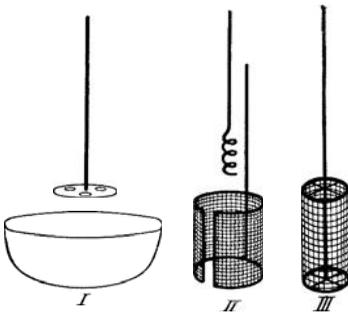


Abb. 31. Elektroden.

dessen Stab zur Vermeidung von Kurzschlüssen aus Glas besteht. Die Platinschale stellt man auf einen die Stromzuleitung vermittelnden Metallring¹; die Elektroden befestigt man in den Elektrodenhaltern. Die Gefäße sind während der Elektrolyse mit halbierten und entsprechend durchlochten Uhrgläsern bedeckt zu halten.

Manche Metalle, deren Abscheidung in wägbarer Form sonst nicht möglich ist, kann man an einer sog. Quecksilberkathode als Amalgame niederschlagen (vgl. Analyse 50).

Wahl des Elektrolyten. Für die elektrolytische Bestimmung der Metalle eignen sich vornehmlich Sulfat- und Nitratlösungen (warum nicht Chlorid?). Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß man sie zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit kleinen Mengen von

¹ Der zur Sicherung des Kontaktes drei Platinstifte tragen kann.

Mineralsäuren u. dgl., oft auch zur Bildung von Komplexverbindungen (wie Metallammoniakaten, komplexen Cyaniden, Oxalaten u. a. m.) mit geeigneten Reagenslösungen versetzt. Saure Lösungen ermöglichen die Trennung von Metallen, welche in der Spannungsreihe auf verschiedenen Seiten des Wasserstoffes stehen; nur ein Metall, welches edler ist als Wasserstoff (?), kann sich im allgemeinen¹ bei Gegenwart von Säure abscheiden (vgl. die Trennung von Cu und Ni, Analyse 46).

Weil die Elektrolyse um so länger dauert, je verdünnter der Elektrolyt ist, verdünnt man die Lösungen nicht mehr, als unbedingt nötig ist.

Schnellelektrolyse. Die bei kalten, unbewegten Elektrolytflüssigkeiten oft viele Stunden betragende Dauer einer Elektrolyse verkürzt man durch Erwärmen der Lösung, wobei neben der Vergrößerung der Leitfähigkeit die Verminderung der inneren Reibung und die dadurch bedingte Vermehrung von Strömung und Diffusion eine Rolle spielen.

Eine ungleich wirksamere Beschleunigung der Elektrolyse erreicht man durch kräftiges Rühren der Flüssigkeit (Schnellelektrolyse). Die Stromstärke läßt sich dann, weil den Elektroden immer neue Lösung zugeführt wird, auf das Mehrfache der sonst zulässigen steigern. In der Regel ist es die nicht zur Fällung benutzte Elektrode, welche man bei der Schnellelektrolyse mittels eines kleinen Motors in rasche Umdrehung versetzt und so als Rührer verwendet. Die Durchmischung der Elektrolytflüssigkeit läßt sich auch durch Einleiten eines Gases erzielen.

45. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer in einer Kupfersulfatlösung.

Verfahren: Das Kupfer wird aus schwach schwefelsaurer Lösung mit einem Strom von 2 V, der von einem Bleiakкумуляtor geliefert wird, auf einer Drahtnetzkatode als Metall abgeschieden und gewogen.

Ausführung: Erforderlich: Drahtnetzelektrode von 10 cm Umfang und 5 cm Höhe, Spiralelektrode, Bleiakкумуляtor, Amperemeter (0—1 A), Voltmeter (0—5 V)², Glasstabstativ mit Zubehör, doppelt durchbohrtes, durchschnittenes Uhrglas.

¹ Die Erscheinung der sog. Überspannung macht die Verhältnisse oft verwickelter.

² Die Meßinstrumente wären bei dieser Elektrolyse zu entbehren. Sie sind hier nur aus Unterrichtsgründen vorgesehen.

Man reinigt die Kathode mit heißer Salpetersäure, wäscht sie mit Wasser und reinem Alkohol ab, trocknet sie 15 Minuten bei 100°, hebt sie $\frac{1}{2}$ Stunde im Exsiccator auf und wägt sie. Inzwischen stellt man die Apparatur nach Abb. 32 zusammen. Die Enden der zur Verbindung dienenden, umspinnenen Kupferdrähte sind vom Isoliermaterial zu befreien und blank zu machen; auch alle Klemmen und sonstigen Kontakte sind sorgfältig zu säubern. Zur sicheren Vermeidung von Kurzschluß empfiehlt es sich, am Glasstab des Statives zwischen den beiden Elektrodenklammern

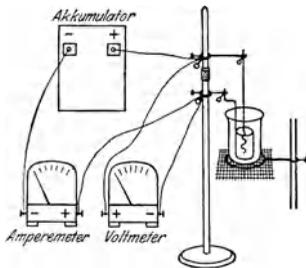


Abb. 32. Apparat für die Elektrolyse.

einen Gummiring (Stückchen Gummischlauch) anzubringen. Die Kathode soll den Boden des auf einem Drahtnetz stehenden 150 ccm-Becherglases fast berühren. Die Spiralanode muß sich genau in der Achse des Kathodenzyllinders befinden. Das Becherglas wird mit dem Uhrglas bedeckt. Die Haltedrähte der Elektroden müssen so lang sein, daß zwischen Uhrglas und Klammern des Glasstabstatives ein Abstand von etwa 10 cm bleibt, oder sie werden seitlich umgebogen (vgl. die Kathode in Abb. 32), damit nicht an den metallenen Klammern Flüssigkeit sich kondensieren und die Elektrolytlösung verunreinigen kann. Dies ist bei allen mit warmer Lösung ausgeführten Elektroanalysen zu beachten. Der Strom wird zunächst noch nicht eingeschaltet. Die Spannung des Akkumulators soll 2 V übersteigen. Sie ist hier wie bei den späteren Elektroanalysen zunächst zu prüfen.

Man bringt 25 ccm Kupferlösung¹ mit einer Pipette in das Becherglas, versetzt sie mit 10 ccm 10proz. Schwefelsäure und verdünnt sie mit Wasser auf 100 ccm, bis die Kathode sich ganz in der Flüssigkeit befindet. Nun erwärmt man diese mit einem Mikrobrenner auf 70—80°, so daß sie also nicht ins Sieden kommt, und schaltet den Strom ein, ohne den Brenner zu entfernen. Als bald beginnt die Abscheidung metallischen Kupfers auf der Kathode. Nach 50—60 Minuten wird die Lösung in der Regel entfärbt sein. Ist dies der Fall, so elektrolysiert man noch eine weitere halbe Stunde, hebt dann nach Entfernen des Uhrglases das Stativ mit den Elektroden schnell hoch und taucht diese vorsichtig, ohne den Strom zu unterbrechen (?), in ein bereitgehaltenes, zu $\frac{2}{3}$ mit heißem Wasser gefülltes 200 ccm-Becherglas. Nach 10 Minuten

¹ Sie enthält noch keine freie Säure.

schaltet man den Strom aus, wäscht die mit dem lachsfarbigem Kupferbeschlag bedeckte Kathode mit Aceton, trocknet, ohne zu erwärmen, und wägt sie wie vorher. Man prüfe die gesamte Lösung und Waschflüssigkeit mit Kalium-Eisen II-cyanid (?).

Bei der zweiten Bestimmung benutzt man die noch mit Kupfer bedeckte Kathode.

Anzugeben: Cu in 25 ccm.

46. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer und Nickel in einer Kupfer- und Nickelsulfatlösung.

Verfahren: Man scheidet zunächst aus schwefelsaurer Lösung das Kupfer ab, dann das Nickel, nachdem man die Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt hat.

Ausführung: Erforderlich: Apparatur von Analyse 45; ferner Regulierwiderstand (5Ω , 2 A)¹, ein zweiter Bleiakкумуляtor.

25 ccm Lösung werden in einem 200 ccm-Becherglas mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und mit so viel Wasser versetzt, daß die den Boden fast berührende Drahtnetzkatode eben bedeckt ist. Abscheidung und Wägung des Kupfers werden wie bei der vorigen Analyse ausgeführt; jedoch nimmt man die Reinigung der verkupferten Elektrode zunächst durch Abspülen mit Wasser vor, welches man zu der Nickellösung im Becherglas fließen läßt.

Vor der Nickelbestimmung ändert man die Apparatur, indem man den zweiten Akkumulator hinter den ersten schaltet und in eine der vom Akkumulator zur Elektrode führenden Drahtleitungen den Regulierwiderstand einfügt. Die Nickellösung neutralisiert man mit 25proz. Ammoniak und fügt von diesem noch 50 ccm Überschuß und 4 g festes Ammoniumsulfat hinzu. Dann bringt man die Kathode, nachdem man den gewogenen Kupferüberzug mit Salpetersäure entfernt hat, in die Flüssigkeit, schließt den Strom und elektrolysiert bei $50-60^\circ$ unter Benutzung des Regulierwiderstandes so, daß $N. D_{100} = 1,3$ A ist (die Klemmenspannung zwischen den Elektroden beträgt 3–4 V). Kleine Mengen Nickel III-hydroxyd, welche bei Mangel von Ammoniak im Elektrolyten mitunter an der Anode auftreten (?), verschwinden, wenn man den Strom auf kurze Zeit unterbricht. Nach 2 Stunden, die in der Regel zur vollständigen Fällung des Nickels genügen, prüft man 1 ccm mit Dimethylglyoximlösung darauf, ob alles Nickel gefällt ist, und wäscht, sobald dies der Fall ist, die Kathode

¹ Selbstverständlich kann auch jeder leistungsfähigere Widerstand benutzt werden.

wie früher, trocknet und wägt das, wie Platin aussehende Nickel.

Anzugeben: Cu, Ni in 25 ccm.

47. Elektrolytische Trennung von Kupfer und Silber mittels des Edisonakkumulators in einer Lösung von Kupfer- und Silbernitrat.

Verfahren: Ag wird mittels des Edisonakkumulators abgetrennt, dessen mittlere Entladespannung von 1,35 V die Zersetzungsspannung des Ag-Salzes übertrifft, für die Ausscheidung des Cu aber nicht ausreicht. Cu wird danach wie früher mittels des Bleiakкумуляtors ausgefällt.

Ausführung: Erforderlich: Apparatur von Analyse 45; ferner ein Edisonakkumulator, dessen Spannung unter 1,38 V liegen muß. Übersteigt sie, wie es bei frisch geladenen Akkumulatoren der Fall ist, diesen Wert, so ist der Akkumulator zunächst durch einen geeigneten Widerstand hindurch teilweise zu entladen.

25 ccm Lösung werden im Becherglas mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 5 ccm Alkohol und so viel Wasser versetzt, daß die Flüssigkeit noch etwa 2 cm über dem Drahtnetz der Kathode steht. Der Alkoholzusatz wirkt „depolarisierend“; er verhindert durch seine reduzierenden Eigenschaften, daß sich bei der Elektrolyse an der Anode eine sonst auftretende schwarze, sauerstoffreiche Silberverbindung ausscheidet. Man erhitzt die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden, hält sie weiter auf dieser Temperatur und elektrolysiert sie mit dem Edisonakkumulator ohne Widerstand, bis die anfangs 0,2 A betragende Stromstärke auf einen sehr kleinen Wert, etwa unter 0,01 A, gesunken ist. Man setzt die Elektrolyse danach noch $\frac{1}{4}$ Stunde in der Wärme fort, läßt dann den Elektrolyten unter Strom bis auf Handwärme abkühlen (Gesamtdauer: $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden), wäscht, trocknet und wägt die Kathode wie bei Nr. 45.

Nachdem man die wässrige Waschflüssigkeit auf kleines Volum eingedampft und mit der übrigen Kupferlösung vereinigt hat, scheidet man das Kupfer auf der mit Salpetersäure wieder gereinigten Kathode mittels des Bleiakкумуляtors nach Nr. 45 ab. Da die Lösung hier salpetersäurehaltig ist, läßt man sie zum Schluß unter Strom erkalten, ehe man die Elektrode herausnimmt.

Prüfung: Die hinterbleibende Flüssigkeit darf weder Kupfer- noch Silberreaktion, die beim Aufnehmen des Kupferniederschlages in wenig Salpetersäure entstehende Lösung keine Silberreaktion geben.

Anzugeben: Ag, Cu in 25 ccm.

48. Schnellelektrolytische Bestimmung von Blei in einer Bleinitratlösung.

Verfahren: Blei wird aus stark salpetersaurer Lösung als PbO_2 an der Anode abgeschieden. Zur Beschleunigung der Ausfällung läßt man die andere Elektrode¹ rotieren.

Ausführung: Erforderlich: kleiner Elektromotor von $\frac{1}{100}$ PS mit Tourenregler, Halter für den Rührer mit Stromzuführungsklemme und Backenfutter zum Festklemmen des Rührers, Elektrolysestativ mit Zubehör (Ring mit 3 Platinspitzen)², mattierte Platinschale von 200 ccm Inhalt, Scheiben- oder Schalenelektrode mit 2 mm starker Platiniridiumachse, 3—4 Bleiakumulatoren, Regulierwiderstand (3 Ω , 10 A), Voltmeter (0—10 V), Amperemeter (0—10 A), einfach durchbohrtes, durchschnittenes Uhrglas.

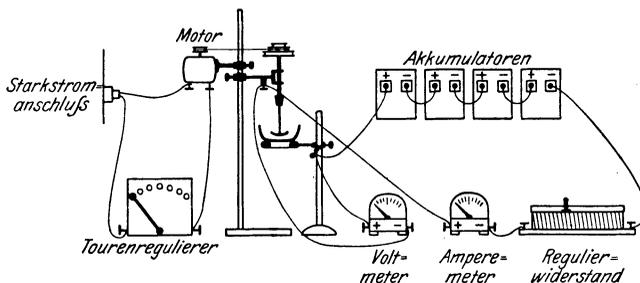


Abb. 33. Apparat für die Schnellelektrolyse.

Das Bleidioxyd wird auf der als Anode dienenden mattierten Platinschale niedergeschlagen. Man reinigt diese mit Salpetersäure und Wasser, trocknet sie bei 200° im Lufttrockenschrank und wägt sie. Die gesamte Apparatur wird nach Abb. 33 zusammengestellt. Die Schnurübertragung zwischen Motor und Rührer ist so zu wählen, daß dieser, in Wasser laufend, etwa 500 Umdrehungen in der Minute³ machen kann. Nachdem man den Motor mit dem zugleich als Anlaßwiderstand dienenden⁴ Tourenregler und dem Stromanschluß verbunden hat, setzt man die Rührvorrichtung in Gang und zentriert die Scheibenelektrode sorgfältig im

¹ Bei den meisten, kathodisch erfolgenden schnellelektrolytischen Metallbestimmungen rotiert die Anode.

² Alles ist an den käuflichen Stativen für Schnellelektrolyse vereinigt.

³ Prüfung mit Tourenzähler.

⁴ Beim Anlassen eines Motors ist die Stromstärke allmählich zu steigern.

Futter des Halters, den man zweckmäßigerweise durch eine Gummikappe (aus einem Gummifingerling herzustellen) vor den Säuredämpfen schützt. Der die Platinschale tragende Ring wird an einem besonderen Glasstabstativ befestigt, weil das andere Stativ beim Arbeiten des Motors erschüttert wird. Die rotierende Elektrode soll sich etwa in halber Höhe der Platinschale befinden.

Nachdem alles vorbereitet ist, füllt man 25 ccm Bleilösung in die Schale und fügt 15 ccm konzentrierte Salpetersäure und so viel Wasser hinzu, daß die Flüssigkeit nach dem Anstellen des Rührers noch 2 cm vom Schalenrand entfernt bleibt. Bevor man die Probe hierauf macht, ist die Schale mit dem Uhrglas zu bedecken. Man erwärmt nun die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden, setzt den Rührer in Tätigkeit, schaltet den Elektrolysierstrom ein und entfernt den Brenner. Der Strom wird so geregelt, daß die Stromstärke 2—3 A beträgt. Nach 10 Minuten unterbricht man ihn für einige Sekunden, um die Auflösung des an der Kathode abgeschiedenen metallischen Bleis zu beschleunigen, und wiederholt dies noch einmal gegen Schluß der Analyse. Nach 30 Minuten prüft man eine Probe der Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Blei. Falls die Fällung beendet ist, schaltet man beide Stromquellen aus, wäscht die Schale vorsichtig mit heißem Wasser aus, trocknet sie eine Stunde bei 200° und wägt sie. Den Bleigehalt des so behandelten Bleidioxides findet man durch Multiplizieren des gefundenen Gewichtes mit dem empirischen Faktor 0,864¹. Das Bleidioxid soll gleichmäßig dunkel gefärbt sein; sieht es heller aus, so war es zu hoch erhitzt.

Der Bleidioxidbeschlag ist aus der Schale am leichtesten mit verdünnter Salpetersäure und Natriumnitrit (Abzug!) herauszulösen.

Anzugeben: Pb in 25 ccm.

Bemerkung: Auf ähnliche Weise wie das Blei ist Mangan als MnO₂ zu bestimmen. Wird die Schale zur Kathode gemacht, so kann mit diesem Apparat die Elektroanalyse fast aller Schwermetalle in kurzer Zeit ausgeführt werden.

49. Schnellelektrolytische Bestimmung von Kupfer in einer Kupfernitratlösung.

Verfahren: Kupfer wird in salpetersaurer Lösung ausgeschieden. Zur Beschleunigung der Ausfällung rotiert die Anode.

Ausführung: Herrichtung der Apparatur wie bei Analyse 48, doch an Stelle der Platinschale und Scheibenelektrode ein 150 ccm-

¹ Statt mit dem theoretischen Faktor 0,866; das Bleidioxid hält etwas Wasser zurück.

Becherglas mit feststehender Drahtnetzkatode (Abb. 31 III) und rotierender Drahtnetzanode (Abb. 31 III)¹.

Zu 25 ccm Lösung fügt man 2 ccm konzentrierte Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, bis die Elektroden eben bedeckt sind, und setzt den Rührer mit etwa 800 Umdrehungen in Gang. Nach Bedecken mit dem Uhrglas wird der Strom eingeschaltet und 20 Minuten mit 5 A elektrolysiert. Darauf spült man das Uhrglas ab und beobachtet, ob sich bei 5 Minuten weiteren Elektrolysierens noch Kupfer an den neu benetzten Teilen des Kathodendrahtes abscheidet. Ist dies nicht der Fall, so saugt man die Lösung mit einem Heber (gebogenes Glasrohr mit Schlauch und Quetschhahn) ab, ohne Strom und Rühren zu unterbrechen, indem man die ablaufende Flüssigkeit fortwährend durch frisches Wasser ersetzt, bis die Stromstärke auf Null gesunken ist. Die Elektroden müssen dauernd unter Wasser bleiben. Dann schaltet man Strom und Rührer ab, wäscht, trocknet und wägt wie bei Analyse 45.

Anzugeben: Cu in 25 ccm.

50. Schnellelektrolytische Bestimmung von Quecksilber in einer schwach salpetersauren Quecksilber I-nitratlösung an einer Quecksilberkatode.

Verfahren: Das als Kathode dienende Quecksilber befindet sich auf dem Boden des Elektrolyisiergefäßes und wird vor der Analyse mit letzterem gewogen. Es steht durch einige den Gefäßboden durchsetzende Platinkontakte mit dem negativen Pol der Stromquelle in Verbindung. Während der mit rotierender Anode vorgenommenen Elektrolyse vermehrt es sein Gewicht durch das ausgeschiedene Quecksilber, dessen Menge durch eine zweite Wägung ermittelt wird, nachdem Quecksilberschicht und Gefäß gewaschen und getrocknet sind.

Ausführung: Erforderlich: 3 Bleiakkumulatoren, Regulierwiderstand, Rührvorrichtung, Amperemeter, Voltmeter wie bei Aufgabe 48. Ferner ein 75 ccm-Kölbchen mit drei am Rand des nach oben gewölbten Bodens eingeschmolzenen 7 mm langen, 0,5—0,6 mm starken Platinstiften (s. Abb. 34), Kupferblechplatte von 9 cm Durchmesser, Drahtanode mit flacher Spirale (s. die Abbildung) aus 2 mm starkem Platiniridiumdraht

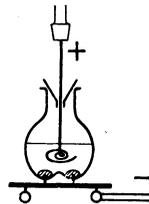


Abb. 34. Apparat für die Elektrolyse mit Quecksilberkatode.

¹ Wo diese Elektroden nicht zur Verfügung stehen, verwendet man die Schalenkatode und Scheibenanode wie bei Analyse 48.

(Durchmesser der Spirale 2 cm, Länge der Achse 10 cm), Elektrolysestativ mit (Platinstift-) Ring, Trichter.

Die Apparatur wird entsprechend Abb. 34 zusammengestellt. In das sorgfältig gereinigte Kölbchen gibt man so viel reinstes Quecksilber, daß die Platinstifte damit bedeckt sind (30—40 g), und spült die Zelle dreimal mit reinstem, ohne Rückstand flüchtigen (Prüfung!) Aceton aus, indem man sie vorsichtig in der Hand dreht, um das Quecksilber gründlich auszuwaschen, und das Aceton unter Vermeidung von Quecksilberverlusten abgießt. Der Acetondampf wird dann abgesaugt, das Glasgefäß außen abgetrocknet, in den Exsiccator gebracht und nach einer halben Stunde gewogen.

Beim Umgehen mit Quecksilber befeißige man sich immer größter Vorsicht (Unterstellen von Schalen beim Umgießen usw.), damit nichts von dem flüchtigen Metall, dessen Dämpfe bei längerer Einatmung langwierige chronische Erkrankungen verursachen¹, verspritzt wird und auf Tisch oder Fußboden gelangt.

Nachdem man 25 cm der schwach salpetersauren Quecksilber-I-nitratlösung in die Zelle gefüllt hat, legt man die Kupferplatte auf den Messingring des Elektrolysestatives und stellt das Gefäß darauf. Dann befestigt man die Achse der Spiralanode, die durch einen kleinen, in den Kolbenhals gesetzten Trichter mit absprengetem Rohr (vgl. Abb. 34) hindurchgeht, so im Futter des Rührerstatives, daß sich die Spirale 1½ cm über der Quecksilberfläche befindet. Nachdem der Rührer mit etwa 500 Umdrehungen in Gang gesetzt ist, schließt man den Strom und regelt dessen Stärke, indem man den Widerstand des Elektrolyten durch tropfenweises Zusetzen von Salpetersäure verkleinert, so daß sie bei einer Klemmenspannung von ungefähr 5 V 2—3 A beträgt. Nach 10 Minuten prüft man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung auf weißem Untergrund mit Ammoniumsulfidlösung. Erfolgt dabei keine Färbung mehr, so wartet man noch 5 Minuten und wäscht dann die Zelle mit heißem Wasser aus, ohne den Strom zu unterbrechen. Man stellt dazu den Rührer ab und saugt mit einer Pipette, deren Mundstück einen längeren Schlauch trägt, die Flüssigkeit so weit heraus, daß die Anodenspirale eben noch eintaucht, füllt heißes Wasser nach, saugt es wieder ab usw., bis das Verschwinden der Wasserstoffentwicklung anzeigt, daß die Säure entfernt ist. Nun erst schaltet man den Strom aus, trocknet und wägt die

¹ Nachlesen: Zeitschr. f. angewandte Chemie 41, 663 (1928) und 42, 999 (1929).

Zelle wie vorher. Die abgesaugte Elektrolytlösung darf durch Ammoniumsulfid nicht dunkel gefärbt werden.

Anzugeben: Hg in 25 ccm.

51. Bestimmung von Kupfer, Zink und Zinn in einer Legierung.

(Verbindung von Gewicht-, Maß- und Elektroanalyse.)

Verfahren: Man oxydiert die Legierung mit HNO_3 , filtriert die etwas CuO -haltige Zinnsäure ab, glüht und wägt sie als SnO_2 . Dieses schließt man durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und S auf, wobei Sn in Sulfostannat und Cu in CuS übergehen. CuS wird durch Behandeln mit H_2O isoliert und durch Glühen in CuO verwandelt. Man wägt das CuO und zieht das gefundene Gewicht vom Gewicht des SnO_2 ab.

Das Filtrat von der Zinnsäure dampft man mit H_2SO_4 ein, bestimmt darin Cu elektrolytisch und Zn nach der Abscheidung des Cu durch Titration mit KBrO_3 .

Ausführung: Man übergießt etwa 1 g Legierung in einer dunkelglasierten 300 ccm-Porzellanschale mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure (Uhrglas), erwärmt den Schaleninhalt zunächst schwach und dampft ihn nach Beendigung der Reaktion und nach Aufhören der Gasentwicklung auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Der Rückstand wird nochmals mit 2 ccm Salpetersäure eingedampft, dann unter Erwärmen und Rühren längere Zeit mit 10 ccm 2 n-Salpetersäure behandelt und mit 50 ccm heißem Wasser versetzt. Man filtriert die ungelöst bleibende Zinnsäure auf ein Filter ab, wäscht sie mit heißem, durch einige Tropfen Salpetersäure angesäuerten Wasser, zuletzt mit reinem Wasser gründlich aus, trocknet sie bei 100° , bringt sie vom Filter möglichst vollständig auf schwarzes Glanzpapier (gegen Staub und Luftzug durch Trichter oder Uhrglas schützen) und verascht das Filter in einem gewogenen, etwa 20 ccm haltenden Porzellantiegel von möglichst hoher Form, indem man es tütenartig faltet und den Rand nach der Spitze hin umschlägt, um ein Verstäuben von Zinnsäure zu vermeiden. Man befeuchtet den Glührückstand mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure (?), trocknet und glüht ihn. Dann läßt man den Tiegel abkühlen, stellt ihn auf ein zweites Stück schwarzes Glanzpapier, bringt die Hauptmenge der Zinnsäure unter Zuhilfenahme eines nichthaarenden Pinsels ohne Verluste hinein, erhitzt unter Luftzutritt auf Rotglut und wägt das kupferoxydhaltige Zinndioxyd. Dieses wird alsdann möglichst vollständig in eine größere Achatreischale gebracht, sehr fein zerrieben und mit etwa der

zehnfachen Menge einer Mischung von gleichen Teilen reiner, calcinierter Soda und reinen Schwefels innig gemengt. Von der Güte der Zerkleinerung und Mischung hängt das Gelingen des nun folgenden Aufschließens in erster Linie ab.

Man bringt das Substanzgemisch unter Benutzung eines Pinsels quantitativ in den vorher gebrauchten Tiegel zurück, bedeckt diesen und erwärmt ihn über ganz kleiner, leuchtender Flamme. Der überschüssige Schwefel verdampft allmählich und brennt am Tiegeldeckel heraus. Dieses schwache Erhitzen soll mindestens 20 Minuten dauern; anderenfalls bleibt der Aufschluß sicher unvollständig. Sobald die Schwefelflamme verschwindet, erhöht man die Temperatur langsam auf dunkle Rotglut. Nach dem Abkühlen löst man den Schmelzkuchen, welcher glatt zusammengeschmolzen sein muß, im Tiegel mit heißem Wasser auf, spült die braune Lösung in ein 200 ccm-Becherglas, versetzt sie mit einigen Tropfen starker Natriumsulfidlösung, wodurch das Polysulfid, in welchem Kupfersulfid merklich löslich ist, in Monosulfid übergeht, und erwärmt sie, bis sie hellgelb aussieht. Das Kupfersulfid wird auf ein Filter abfiltriert und erst mit 1proz. Natriumsulfidlösung, dann mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Man trocknet und verascht das Filter in dem zuvor gebrauchten, neu gewogenen Tiegel, wägt das zurückbleibende Kupferoxyd und zieht dessen Gewicht von demjenigen des Zinndioxydes ab.

Fast immer enthält das Kupfersulfid noch unaufgeschlossenes Zinndioxyd. Sandige Beschaffenheit des Sulfides, weiße Stellen am geglühten Kupferoxyd oder graues Aussehen des letzteren deuten an, daß der Soda-Schwefel-Aufschluß nicht vollständig war. Das Kupferoxyd ist daher noch einmal mit Soda und Schwefel zu schmelzen. Nötigenfalls muß dies wiederholt werden, bis sich das Kupferoxydgewicht nach erneutem Aufschließen nur noch um wenige zehntel Milligramme verringert.

Das Filtrat von der Zinnsäure wird zur Trockene verdampft. Man nimmt den Rückstand mit 20 ccm 2 n-Schwefelsäure auf, erhitzt die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure noch einmal auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Säuregeruches und benutzt sie zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers nach Nr. 45. Die Anode färbt sich durch Spuren von Bleidioxid (?) meist schwarz. Man vergesse nicht, zum Gewicht des elektrolytisch bestimmten Kupfers dasjenige des als Oxyd gewogenen hinzuzufügen.

Die hinterbleibende Zinklösung samt den Waschwässern neutralisiert man mit Ammoniak, versetzt mit 10 ccm 2 n-Essigsäure, 5 ccm 2 n-Natriumacetatlösung und mit 5proz. alkoholischer Oxinlösung in geringem Überschuß, erhitzt zum Sieden und filtriert

nach 2 Minuten Stehen durch einen Trichter, in dem sich ein kleiner Wattebausch befindet (Saugpumpe). Nach gründlichem Auswaschen löst man das Zink-Oxychinolat in 15 ccm heißer 4n-Salzsäure, wäscht mit Wasser nach und titriert in der Lösung das Oxin. Hierzu verdünnt man auf 150 ccm, versetzt nach dem Abkühlen mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure, 0,5 g Kaliumbromid und 2 Tropfen einer 0,2proz. Methylrotlösung in 60proz. Alkohol, titriert langsam mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumbromatlösung, bis die Farbe von Rot in reines Gelb umschlägt, und gibt 2 ccm der Lösung im Überschuß hinzu. Das hierbei entstandene freie Brom (vgl. S. 64) muß sofort nach Zugabe von 2 g in 30 ccm Wasser gelöstem Kaliumjodid und Stärkelösung mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitriert werden.

Zink-oxychinolat hat die Formel $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$; das Oxin wird bromiert nach

$$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} + 2 \text{Br}_2 = \text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{ON} + 2 \text{HBr}.$$

Anzugeben: % Cu, Sn, Zn.

V. Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse.

Die Maßanalyse ist in neuerer Zeit durch Verfahren mehr physikalischer Art ausgebaut worden, welche auch in Fällen anzuwenden sind, wo die alte Arbeitsweise versagt, z. B. bei stark gefärbten oder sonst verunreinigten Lösungen. Der Endpunkt der Reaktion wird dabei durch Messen elektrischer Größen ermittelt; er ergibt sich aus Wendepunkten der Messungskurven. Man bestimmt die bei stufenweisem Zugeben der Reagenzlösung auftretende Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung (Leitfähigkeits-Maßanalyse) oder der Potentialdifferenz zwischen einer Elektrode aus passend gewähltem Material (Indicatorelektrode) und der Lösung (potentiometrische oder elektrometrische Maßanalyse).

Im folgenden wird die wichtigere elektrometrische Analyse behandelt¹.

Beim Titrieren ändert sich die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Ionen in der Nähe des Neutralisationspunktes (in weiterem Sinne, d. h. des Endpunktes der Reaktion) sprunghaft, wie z. B. die Neutralisationskurve auf S. 40 zeigt. Andererseits ist die elektromotorische Kraft (E. M. K.) eines galvanischen Elementes abhängig von der Ionenkonzentration im Elektrolyten.

¹ Nachlesen: Müller: Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 4. Aufl., Theoretischer Teil.

Bei der elektrometrischen Maßanalyse befinden sich im Elektrolyten 2 Elektroden. Das Potential der einen (Bezugselektrode) gegenüber der Lösung wird während der Titration konstant gehalten, z. B. durch Verwendung einer Normal-Kalomelektrode, die mit der zu titrierenden Lösung in leitender Verbindung steht, oder indem man dafür sorgt, daß sich die Zusammensetzung der Lösung unmittelbar an der Elektrode während der Titration nicht ändert (vgl. Aufgabe 52). Die bei der Analyse auftretende und gemessene Änderung der Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden wird daher nur bedingt durch den Wechsel, welchen das Potential der zweiten Elektrode (Indicatorelektrode) entsprechend dem oben Gesagten im Laufe der Titration erfährt.

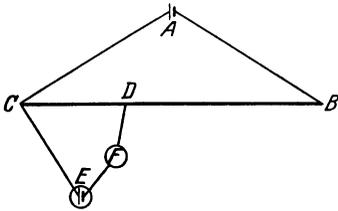


Abb. 35. Schema der Poggendorfschen Kompensationsschaltung.

Die bei der elektrometrischen Analyse auftretenden elektromotorischen Kräfte sind zu schwach, als daß sie unmittelbar gemessen werden könnten¹. Man bedient sich zu ihrer Bestimmung des bekannten Poggendorfschen Kompensationsverfahrens (schematische Abb. 35). Ein Akkumulator ist über den dünnen, auf einem in mm geteilten Maßstab angebrachten Meßdraht B—C kurzgeschlossen. Auf diesem läßt sich der Schleifkontakt D so verschieben, daß man jede Spannung zwischen Null und der Akkumulatorspannung abzweigen kann. Das Titrationsgefäß E ist mit seinen beiden Elektroden in die Zweigleitung C—E—D geschaltet. Zur Potentialmessung verschiebt man den Schleifkontakt D, bis Zweig E—D stromlos wird und das Galvanometer F² nicht ausschlägt. Da die Verschiebung der zu messenden E. M. K. proportional ist, genügt es, jene abzulesen und ihre Änderungen als Funktion der bei der Titration verbrauchten Kubikzentimeter in Kurvenform darzustellen.

52. Elektrometrische Titration einer schwefelsauren Eisen II-Ammonium-sulfatlösung³.

Verfahren: Das FeSO_4 wird mit $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 titriert. Der Endpunkt ist durch ein Maximum der gemessenen E. M. K. gekennzeichnet.

¹ Dies läßt sich erreichen, wenn man die schwachen Ströme mit einer Elektronenröhre verstärkt.

² An dessen Stelle auch ein Capillarelektrometer treten kann.

³ Hier der einfachen Ausführung wegen aufgenommen. In der Praxis wird es sich meist um Eisen III-lösungen handeln, die zunächst zu Eisen II zu reduzieren sind. Vgl. Analyse 13.

Ausführung: Erforderlich: Die vom Assistenten fertig zu entleihende Apparatur zur E. M. K.-Messung, z. B. die von F. L. Hahn angegebene¹ und von Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. zu beziehende oder eine aus den notwendigen Einzelteilen im Laboratorium zusammengestellte²; Bleiakkumulator von mindestens 15 Amperestunden; elektrisch angetriebener Glasrührer (am Ende umgebogener Glasstab o. dgl.) entsprechend Aufgabe 48; Platin-elektroden entsprechend Abb. 36: In dem 1 mm weiten, 12 cm langen, starkwandigen (Wandstärke 3—4 mm) Capillarrohr A befindet sich als Bezugs-elektrode der $\frac{1}{2}$ mm dicke Platindraht B, der 15 mm über dem unteren Rand der Capillare endet; er wird oben von dem mit einem Glasstabpfropfen verschlossenen, kurzen, dicht schließenden Druckschlauchstückchen C gehalten. Die Indicatorelektrode D, ebenfalls $\frac{1}{2}$ mm starker Platindraht, ist unten mehrfach um A herumgewickelt und vom Gummiring E gehalten.

25 ccm Lösung werden in einem 200 ccm-Becherglas mit 2n-Schwefelsäure auf etwa 100 ccm gebracht. Rührer, Elektroden und Bürette sind an einem Stativ so befestigt, daß das Becherglas leicht untergeschoben werden kann. Beim Eintauchen der Elektrode in die Lösung steigt diese in der Capillare A hoch und umgibt das untere Ende der Bezugs-elektrode; nötigenfalls preßt man durch Zudrücken von Schlauch C etwas Luft aus der Capillare heraus. Die Flüssigkeitsmenge in der Capillare rechnet nach cmm und ist im Vergleich zum Gesamtvolum zu vernachlässigen. Die Höhe der Flüssigkeitssäule in A darf sich während der Titration nicht ändern, damit die Zusammensetzung der Lösung in der Umgebung der Elektrode B konstant bleibt. Dies ist natürlich die Vorbedingung für die Brauchbarkeit dieser besonders einfachen Bezugs-elektrode.

Vor Beginn der Titration besteht keine Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden. Man läßt nun unter dauerndem Rühren 10 ccm Permanganatlösung einfließen, kompensiert durch Verschieben des Schleifkontaktes³ die jetzt auftretende E. M. K., bis das Galvanometer wieder auf Null steht, und notiert die Stellung des Schleifkontaktes [oder des Millivoltmeters, das bei der Hahn-

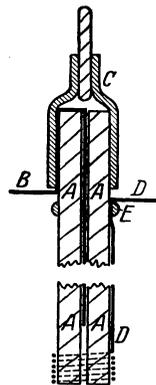


Abb. 36. Elektrodenanordnung.

¹ Z. f. angew. Chemie 40, 349 (1927).

² Vgl. Müller: Elektrometrische Maßanalyse, S. 73.

³ Oder Stöpseln, wenn man einen Dekaden-Rheostaten anwendet.

schen Apparatur in den Leitungszweig C—D (Abb. 35) geschaltet ist]. Dann gibt man die Permanganatlösung zunächst kubikzentimeterweise weiter hinzu und kompensiert die E. M. K. jedesmal. Die Resultate werden nach folgendem Schema aufgezeichnet:

a)	b)	
$n_{/10}$ -KMnO ₄	Abzweigung	$\Delta b/\Delta a$
10,00 ccm	165 mm	5
11,00 „	170 „	5
12,00 „	175 „	5
	usw.	

Wenn $\Delta b/\Delta a$ stärker zu steigen beginnt (etwa auf das Drei- bis Vierfache des Anfangswertes), titriert man $1/10$ -ccm-weise, schließlich, sobald $\Delta b/\Delta a$ sich verzehnfacht hat, tropfenweise weiter, bis der Quotient nach einem scharfen Maximum wieder kleiner wird. Das Maximum wird als Ende der Titration angesehen. Die Permanganatfärbung wird meist erst bei dem nächsten Tropfen sichtbar. Besonders deutlich wird das Ergebnis bei graphischer Darstellung (auf kariertem Papier ausführen).

Anzugeben: Fe in 25 ccm.

53. Elektrometrische Titration von Chlor und Jod in einer neutralen Lösung von Kaliumchlorid und -jodid.

Verfahren: Titration mit $n_{/10}$ -AgNO₃-Lösung. Als Elektrodenmaterial dient Silber. Die Änderung der E. M. K. wird hier von der Ag'-Konzentration in der Lösung bedingt¹. Beim Versetzen einer Cl'- und J'-haltigen Lösung mit AgNO₃ fällt zuerst AgJ aus (Löslichkeitsprodukt = 10^{-16} entsprechend $[Ag'] = 10^{-8}$). Nachdem alles J als AgJ ausgefallen ist, beginnt die Ausscheidung des AgCl (Löslichkeitsprodukt = 10^{-10}). Die Endpunkte sind durch je ein Maximum der E. M. K. gekennzeichnet. Unter gewöhnlichen Umständen fällt, besonders bei schnellem Titrieren, mit dem AgJ immer etwas AgCl aus. Dies geschieht erfahrungsgemäß nicht, wenn die Lösung gewisse Salze, z. B. Ba(NO₃)₂, enthält, weil das AgJ dann diese adsorbiert und keine nennenswerten Mengen AgCl mitnimmt.

Ausführung: Apparatur wie bei Analyse 52; Elektroden aus $1/2$ mm starkem Silberdraht.

25 ccm Lösung werden in einem 200 ccm-Becherglas mit 5 g gepulvertem Bariumnitrat versetzt, auf 100 ccm verdünnt und wie bei 52 langsam unter kräftigem Rühren titriert. Nachdem das erste Maximum von $\Delta b/\Delta a$ nach Beendigung der Jodid-

¹ Nachlesen: Müller, S. 45, 46.

fällung überschritten ist, setzt man die Silbernitratlösung zunächst wieder in größeren Portionen hinzu, dann wie früher $\frac{1}{10}$ ccm- und tropfenweise bis zum zweiten Maximum. Eintragung und graphische Darstellung der Resultate wie bei 52.

Anzugeben: Cl und J in 25 ccm.

In ähnlicher Weise lassen sich viele Gemische, auch von mehr als zwei Stoffen, elektrometrisch titrieren, z. B. mit TiIII oder CrII, die als besonders starke Reduktionsmittel viele Substanzen in niedrigere Oxydstufen überführen.

VI. Gasanalyse und Gasvolumetrie.

Allgemeines.

Unter Gasanalyse versteht man die analytische Untersuchung, im engeren Sinne die quantitative Analyse gasförmiger Substanzen; ihre Resultate werden meist in Volumprozenten angegeben. Bei der Gasvolumetrie mißt man die Volume gasförmiger Reaktionsprodukte, welche bei gewissen Analysen entstehen, um aus dem Volum das Gewicht und daraus das Analysenresultat zu berechnen.

Da sich beide Verfahren mit der Messung von Gasvolumen befassen, hat man bei ihrer Anwendung oft den Einfluß von Druck und Temperatur auf das Volum der Gase¹ zu berücksichtigen.

Nach dem Boyle - Mariotteschen Gesetz gilt die Gleichung

$$p_1 v_1 = p_2 v_2,$$

wenn p den Druck, v das Volum bezeichnet und die zueinander gehörenden Drucke und Temperaturen durch gleiche Beiziffern kenntlich gemacht werden.

Nach dem Gay - Lussacschen Gesetz werden bei konstant gehaltenem Druck alle Gase durch eine Temperaturerhöhung von 1° um $\frac{1}{273}$ desjenigen Volums ausgedehnt, welches sie bei 0° einnehmen; es ist

$$v_t = v_0(1 + \alpha t),$$

wenn v_0 das Volum bei 0° , v_t dasjenige bei der Temperatur t und α den Ausdehnungskoeffizienten $\frac{1}{273}$ bedeuten.

Will man bei verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen gemessene Gasvolumen miteinander vergleichen oder aus dem Volum das Gewicht berechnen, so reduziert man die beob-

¹ Bekanntlich für alle Gase fast gleich, sofern sie sich nicht nahe der Verflüssigungstemperatur oder unter hohen Drucken befinden.

achteten Volume auf „Normalvolum“, d. h. das Volum bei 0° und 760 mm Druck. Die dabei benutzte Gleichung

$$v_0 = v_t \frac{p_t}{760 (1 + \alpha t)}$$

ergibt sich durch Vereinigung des Boyle - Mariotteschen und Gay - Lussacschen Gesetzes¹. Der Druck p_t , unter welchem bei der Temperatur t das Volum v_t gefunden wird, ist im allgemeinen gleich dem Barometerstand B . Die Formel gilt nur unter der Voraussetzung, daß das untersuchte Gas trocken ist. Enthält es Wasserdampf, was im besonderen immer dann der Fall ist, wenn es über einer wässerigen Flüssigkeit abgesperrt ist, so werden sein Volum und sein Druck dadurch vermehrt. Sein Volum in trockenem Zustand wäre kleiner als das abgelesene; in die Reduktionsformel ist als p_t nicht mehr der ganze beobachtete, sondern der um die Tension der Sperrflüssigkeit, w , verminderte Barometerstand einzusetzen:

$$v_0 = v_t \frac{B - w}{760 (1 + \alpha t)}$$

Bei genauen Messungen ist an der Barometerablesung selbst, sofern sie an einem Quecksilberbarometer erfolgte, eine durch die starke thermische Ausdehnung des Quecksilbers bedingte Korrektion anzubringen. Sie ist, weil dabei auch auf die Ausdehnung der Barometerscala Rücksicht genommen werden muß, ziemlich verwickelter Natur. Tabellen für diese Korrektion finden sich in den Rechentafeln.

Die Gasanalyse.

Man ermittelt die Volume der einzelnen Bestandteile einer zuvor gemessenen Gasmenge nacheinander. Dazu dienen vornehmlich zwei Verfahren. Man bringt entweder das zu analysierende Gas mit einem (flüssigen oder festen) Reagens zusammen, welches nur den zu bestimmenden Bestandteil absorbiert, und mißt das hinterbleibende Volum; die Differenz gegenüber dem Anfangsvolum gibt das Volum des absorbierten Anteiles. Das zweite, bei brennbaren Gasen anwendbare Verfahren beruht darauf, daß das Gasgemisch mit überschüssigem Sauerstoff gemengt zur Verbrennung gebracht wird. Man ermittelt die Menge des brennbaren Bestandteiles entweder aus der Volumänderung, z. B. beim Wasserstoff, wo durch die Kondensation des entstehenden Wassers eine starke

¹ Durch Einführen der absoluten Temperatur T an Stelle der Celsius-temperatur erhält man die für die logarithmische Rechnung bequemere

Reduktionsgleichung $v_0 = v_T \frac{273}{760} \cdot \frac{p_T}{T}$.

Volumverkleinerung eintritt, oder durch Bestimmung eines Oxydationsproduktes, z. B. beim Methan, dessen Menge aus dem Volum des bei der Verbrennung gebildeten, durch Absorption mit Alkalilösung leicht bestimmbar Kohlendioxydes berechnet werden kann¹.

Zur Messung der Gasvolumen dienen mit Volumteilung versehene, meist röhrenförmige Glasgefäße, Eudiometer, Gasmeßrohre, Gasbüretten usw. Für die Behandlung der Gase mit den Absorptionsmitteln oder für ihre Verbrennung mit Sauerstoff sind eine große Anzahl von Spezialapparaten, sog. Gaspipetten, Absorptionsbüretten, Explosionspipetten u. a. konstruiert worden, über welche man sich aus den Büchern über Gasanalyse unterrichte.

Man unterscheidet häufig die schnell auszuführende, weniger genaue sog. technische von der genauen Gasanalyse. Bei ersterer werden die zu analysierenden Gasproben über Wasser aufgehoben und gemessen. Diese Arbeitsweise ist bequem, kann jedoch wegen der Löslichkeit der Gase und der atmosphärischen Luft in Wasser mannigfache Fehler veranlassen. Einmal werden die Analysengase, besonders ihre leichter löslichen Anteile, von der Sperrflüssigkeit absorbiert, dann aber gibt auch diese die in ihr gelösten Gase teilweise ab. Man hat bei der technischen Gasanalyse, zumal die Apparate meist einfach sind, den Vorteil, so rasch arbeiten zu können, daß die während der kurzen Dauer der Analyse auftretenden geringfügigen Änderungen des Barometerstandes und der Temperatur zu vernachlässigen sind. Man legt daher den Berechnungen unmittelbar die abgelesenen Gasvolumen zugrunde, ohne diese erst zu reduzieren.

Bei der genauen Gasanalyse benutzt man als Sperrflüssigkeit Quecksilber, in welchem sich kein Gas merklich löst. Die Genauigkeit der Analysen ist dadurch vergrößert, gleichzeitig werden aber auch kompliziertere Apparaturen und Berechnungen erforderlich.

Zu den im folgenden beschriebenen gasanalytischen Aufgaben werden die von Hempel für die technische Gasanalyse angegebenen einfachen Apparate verwendet.

54. Übungen in der Benutzung der Hempelschen Gasbürette und -pipette.

Verfahren: Es werden genau 100 ccm Luft in einer Hempelschen Bürette abgemessen, in eine mit Wasser gefüllte Pipette übergeführt und wieder in die Bürette zurückgebracht. Das Volum muß unverändert geblieben sein.

¹ Umgekehrt lassen sich einige stark oxydierende Gase durch Verpuffen mit Wasserstoff bestimmen.

Ausführung: Abb. 37 zeigt die Hempelsche Bürette und Pipette miteinander verbunden, wie man sie bei einer Analyse braucht.

Die zum Abmessen der Gasvolumen dienende Gasbürette besteht aus dem geteilten, 100 ccm fassenden „Meßrohr“ A und dem ungeteilten „Druckrohr“ B. Beide tragen am unteren Ende kleine Ansatzrohre, welche durch einen 110 cm langen Gummischlauch C miteinander in Verbindung stehen. Die Rohre sind in schwere, eiserne Füße von unsymmetrischer Form eingelassen, die gestattet, sie ganz dicht nebeneinander zu stellen. A läuft oben in ein kurzes Capillarrohr aus, über welches ein 6 cm langes Stück Capillarschlauch gezogen ist. Auf dem mit einer Bindung von dünnem, vor dem Umlegen befeuchteten Bindfaden¹ luftdicht befestigten Schlauch ist der Quetschhahn q' angebracht.

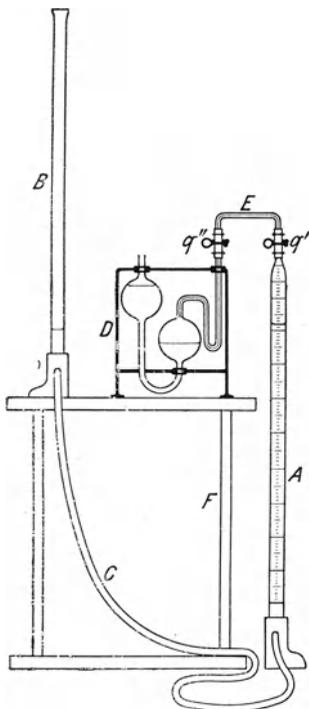


Abb. 37. Hempelscher Apparat für die Gasanalyse.

Die Gaspipette D besteht aus der „Absorptionskugel“ und der etwas kleineren, höher stehenden „Druckkugel“. Erstere setzt sich oben in ein mehrfach gebogenes Capillarrohr, unten in ein weiteres, zur Druckkugel führendes Rohr fort. Das Capillarrohr trägt einen mit dem Quetschhahn q'' und einer Bindung versehenen Capillarschlauch. Die Verbindung von A und D erfolgt durch ein zweimal gebogenes Capillarrohr E, die „Verbindungscapillare“. Die Bank F erlaubt, B und D höher als A aufzustellen.

Man mißt zunächst 100 ccm Luft in der vorerst noch nicht mit E verbundenen Bürette ab. Zu diesem Zweck stellt man A und B in gleiche Höhe, öffnet den Quetschhahn q' und gießt in B so viel destilliertes, luftgesättigtes Wasser, daß es A und B etwas weiter

¹ Die Dichtung ist durch festes Auflegen des mehrfach um den Schlauch geschlungenen Fadens, nicht durch Anziehen des letzteren beim Verknoten zu erzielen. Andernfalls zieht man den Schlauch an der Verknotungsstelle von der Unterlage ab und bewirkt keine Dichtung, sondern eine Undichtigkeit.

als zur Hälfte füllt. Alle im Schlauch C befindliche Luft entfernt man durch Ausdrücken mit den Fingern und Heben und Senken von B. Nachdem noch der Quetschhahn q' dicht am Ende von A auf den Capillarschlauch geschoben ist, hebt man B hinreichend hoch und öffnet q' , bis das Wasser die obere Öffnung des Schlauches erreicht hat; q' wird dann wieder geschlossen. Die nun vollständig mit Wasser gefüllte Bürette ist damit zur Aufnahme der abzumessenden Gasmenge bereit. Handelte es sich um ein anderes Gas als Luft, so würde man den Capillarschlauch bei q' mit dem Gaszuleitungsrohr verbinden.

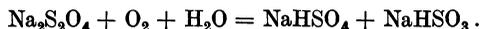
Man stellt B auf den Fußboden und saugt durch q' in A Luft bis dicht unter die unterste (100 ccm-) Marke ein, schließt q' und läßt den Apparat einige Minuten stehen, damit das Wasser von den Wandungen des Meßrohres herabläuft. Diese Vorsichtsmaßregel ist bei jeder Ablesung zu beobachten. Noch zwei weitere Regeln sind bei allen Messungen zu befolgen: das Meßrohr selbst nicht mit der Hand anzufassen, um es nicht zu erwärmen, und das Auge bei der Ablesung in die Höhe des Meniscus zu bringen. Nach Ablauf von 5 Minuten quetscht man den Schlauch C, und zwar dicht an A, so weit zusammen, daß der Meniscus in A genau auf Teilstrich 100 einsteht, und bewirkt durch kurzes Lüften von q' , daß die Luft in A unter Atmosphärendruck kommt. Sobald man nun C freigibt, wächst das Volum des abgesperrten Gases, da dieses jetzt unter geringeren Druck gelangt. Hebt man aber B, es dicht neben A haltend, bis die Flüssigkeitsoberfläche in beiden Rohren in gleicher Höhe steht, so muß sich der Meniscus in A genau beim 100 ccm-Strich befinden. Anderenfalls ist das Luftvolum von neuem abzumessen. — Alle Volumablesungen erfolgen, während die Sperrflüssigkeit in A und B gleich hoch steht, d. h. das gemessene Gas sich unter Atmosphärendruck befindet.

Die abgesperrten 100 ccm Luft sollen jetzt in die Hempelsche Absorptionspipette übergeführt werden. Man gibt in die Pipette, an welcher die Verbindungscapillare bereits befestigt ist (Bindungen!), von der Druckkugel aus Wasser, bis das Absorptionsgefäß ganz, die Druckkugel zum kleinen Teil gefüllt ist. Durch Neigen der Pipette oder auch durch Hineinblasen in die Druckkugel treibt man das Wasser in das Capillarrohr, den Kapillarschlauch und die Verbindungscapillare. Sobald es aus dieser herauszufließen beginnt, schließt man den Quetschhahn q'' . Bevor man nun die Verbindungscapillare in den Capillarschlauch der Bürette oberhalb q' schiebt, ist dieser vollständig mit Wasser zu füllen, wobei man mit den Fingern alle Luftblasen aus ihm herausdrückt. Dann wird er über das freie Ende der Verbindungscapillare gezogen und mit einer

Bindung gesichert. Jetzt öffnet man die Quetschhähne und drückt durch allmähliches Heben des Druckrohres B die 100 ccm Luft in die Pipette über. Sobald der erste Tropfen der Sperrflüssigkeit aus A in der Absorptionskugel erscheint, wird q'' geschlossen. Man stellt B auf die Bank und schüttelt die Pipette einige Zeit mit der einen Hand, während man mit der anderen den Fuß der Bürette A hält. Alsdann führt man die Luft durch Senken von B und Öffnen von q'' wieder in die Bürette über, schließt q' , wenn das Sperrwasser die Capillare von A erfüllt, und liest das Gasvolum nach 5 Minuten ab. Falls es nicht genau wie vorher 100 ccm beträgt, ist der Versuch nach Feststellung und Beseitigung der Fehlerquelle zu wiederholen.

55. Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft.

Verfahren: Man mißt wie bei der vorigen Aufgabe 100 ccm Luft ab, schüttelt sie in der Absorptionspipette mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung und bestimmt das Volum des zurückbleibenden, sauerstofffreien Gases. Natriumhydrosulfit reagiert mit Sauerstoff im wesentlichen nach der Gleichung



Ausführung: Der Versuch wird entsprechend dem vorhergehenden angestellt. Zum Füllen der Pipette verwendet man eine frisch bereitete Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 200 ccm Wasser, der man unmittelbar vor dem Gebrauch (?) 50 ccm 10proz. Kalilauge zusetzt. Die trübe Hydrosulfitlösung wird nicht filtriert, da sie erfahrungsgemäß sonst den Sauerstoff träger absorbiert. Die Luft wird in der Pipette mit der Hydrosulfitlösung noch einige Minuten vorsichtig¹ geschüttelt, nachdem die Absorption dem Augenschein nach vollendet ist. Nach Messen des Gasrückstandes in der Bürette ist die Behandlung mit der Hydrosulfitlösung noch einmal zu wiederholen und die Volumkonstanz zu prüfen. Mit einer Pipettenfüllung können mehrere Sauerstoffbestimmungen hintereinander vorgenommen werden, da 1 g Hydrosulfit über 100 ccm Sauerstoff zu binden vermag. Will man die Pipette mit der Lösung gebrauchsfertig aufheben, so verschließe man die Öffnung der Druckkugel mit einem Gummistopfen.

Anzugeben: Volum-% O (Mittel aus drei Versuchen, deren Zahlen ebenfalls anzuführen sind).

Bemerkung: Zur Bestimmung anderer Gase dienen andere Absorptionsmittel; man absorbiert z. B. Kohlendioxyd durch Alkali-

¹ Damit der Schwefel, welcher sich meist abscheidet, nicht die Capillare verstopft.

lösung, Kohlenoxyd durch KupferI-chloridlösung, Äthylen und verschiedene andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Bromwasser, Sauerstoff auch durch Phosphor, durch alkalische Pyrogallollösung oder durch Kupfer bei Gegenwart von Ammoniaklösung, Wasserstoff durch eine natriumpikrathaltige kolloide Palladiumlösung. Zur Analyse gewisser Gasgemische sind besondere Apparate im Gebrauch, bei welchen die notwendigen Absorptionspipetten zweckentsprechend miteinander verbunden sind. So ist z. B. der bei der Analyse von Feuerungsgasen vielbenutzte „Orsat-Apparat“ für die Absorption von Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd eingerichtet. Der in den Feuerungsgasen noch enthaltene Stickstoff hinterbleibt nach der Absorption der übrigen genannten Bestandteile.

56. Analyse des Leuchtgases.

Verfahren. Im Leuchtgas sind zu bestimmen: Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd, Stickstoff, die sog. schweren Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxyd, Sauerstoff.

Man absorbiert das in 100 ccm Leuchtgas enthaltene Kohlendioxyd mit Kalilauge, darauf die schweren Kohlenwasserstoffe mit Bromwasser, den Sauerstoff mit alkalischer Pyrogallollösung und schließlich das Kohlenoxyd mit KupferI-chloridlösung. Ein Teil des nicht absorbierbaren, aus Methan, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Gasrestes wird mit einem gemessenen Volum überschüssiger Luft gemischt und in einer Explosionspipette verbrannt. Man bestimmt die dadurch bewirkte Volumverringerung und die Menge des entstandenen Kohlendioxydes; aus diesen Werten ist der Gehalt des verpufften Gases an seinen drei Bestandteilen abzuleiten.

Ausführung: Die Bestimmung erfolgt nach einem der auf S. 24 angeführten Bücher.

Die Gasvolumetrie.

Die Zahl der gasvolumetrisch zu analysierenden Substanzen ist ziemlich groß; von wichtigeren seien hier genannt: Nitrate und Nitrite (aus der daraus zu entwickelnden NO-Menge), Ammoniak und seine Abkömmlinge (aus dem mit Hypobromitlösung gebildeten Stickstoff), Carbonate (Kohlendioxyd), Sulfide (Schwefelwasserstoff), Zinkstaub und andere Metalle (aus dem mit Säuren entstehenden Wasserstoff), Braunstein (Sauerstoff), Wasserstoffperoxyd (Sauerstoff).

Wie man sieht, sind es sehr verschiedenartige Reaktionen, welche zur quantitativen Abscheidung meßbarer Gase führen. Dement-

sprechend ist auch die Zahl der zur Gasvolumetrie dienenden Spezialapparate beträchtlich. Von allgemein verwendbaren seien angeführt: Lunges Nitrometer, Knop-Wagners Azotometer und Lunges Gasvolumeter. Im letzteren ermöglicht ein auch bei einigen anderen, hier nicht erwähnten Apparaten benutzter einfacher Kunstgriff, ein Gasvolum ohne Kenntnis von Barometerstand und Temperatur experimentell auf „Normalbedingungen“ zu reduzieren. Das Gasmeßrohr und das Druckrohr, die den entsprechenden Teilen der Hempelschen Apparate gleichen, jedoch Quecksilber enthalten, sind mittelst eines in den Verbindungsschlauch eingeschalteten T-Stückes mit einem dritten, dem „Korrektionsrohr“, verbunden. In diesem wird über Quecksilber eine Luftmenge abgeschlossen, deren Volum bei Normalverhältnissen (0°, 760 mm) bekannt, z. B. 100 ccm, ist. Hat man nun im Meßrohr ein zu messendes Gas unter nicht „normalen“ Bedingungen, so wird auch das Volum der Luft im Korrektionsrohr von 100 ccm abweichen. Bringt man dann aber durch Heben oder Senken des Druckrohres die im Korrektionsrohr befindliche Luft auf genau 100 ccm und sorgt dafür, daß die Quecksilbermenisken im Meßrohr und Korrektionsrohr gleich hoch stehen, so befindet sich das zu messende Gas jetzt unter Bedingungen, welche sein Volum genau so auf das Normalvolum reduzieren, wie sie es mit der Luft im Korrektionsrohr tun; mit anderen Worten: das jetzt abgelesene Gasvolum ist das sonst nur rechnerisch zu findende Normalvolum.

Die gasvolumetrischen Verfahren sind entweder direkte oder Luftverdrängungsverfahren, je nachdem man das entwickelte Gas selbst (vgl. Analyse 57) oder die durch das Gas verdrängte, teilweise mit ihm vermischte Luft (vgl. Analyse 58) mißt.

57. Gasvolumetrische Bestimmung der Salpetersäure in einer Kaliumnitratlösung.

Verfahren: Kaliumnitrat wird durch Eisen II-Salz in saurer Lösung zu Stickoxyd reduziert:



Aus der Menge des über Wasser aufgefangenen und gemessenen Stickoxydes ergibt sich der N_2O_5 -Gehalt des Salpeters.

Ausführung: Der erforderliche, vom Assistenten zu entleihende Apparat ist nach Abb. 38 herzurichten. Der 250 ccm-Rundkolben A trägt in einem doppelt durchbohrten Gummistopfen das 2 mm weite Capillarrohr des Tropftrichters B und das Gasentbindungsrohr C. Dieses endet (vgl. die Nebenzeichnung) in einem T-Stück, welches so weit in eine kleine, mit Quecksilber (Vorsicht!)

gefüllte Schale eintaucht, daß das seitliche Rohr durch Quecksilber abgesperrt ist. Die ganze Vorrichtung befindet sich in einem mit Wasserzufluß und -ablauf versehenen Kühlgefäß D. Die obere Abzweigung des T-Stückes trägt einen auf der Oberseite mit radialen Einkerbungen versehenen, durchbohrten Kork; auf diesem ruht das 100 ccm-Gasmeßrohr E.

80 g gepulvertes, krystallisiertes Eisen II-chlorid löst man in Wasser unter Zugabe von 2 ccm konzentrierter Salzsäure zu einem Gesamtvolum von 100 ccm auf und filtriert die Lösung, welche gut verschlossen aufzubewahren ist. Man gießt davon 30 ccm in den mit einigen Siedesteinchen besetzten Kolben A und fügt 50 ccm Salzsäure ($D = 1,12$) hinzu. Mit derselben Säure füllt man das Capillarrohr des Tropftrichters B der ganzen Länge nach, schließt den Hahn und stellt dann den Apparat zusammen, ohne zunächst das mit Wasser gefüllte Meßrohr E (es sind drei solcher Rohre bereitzuhalten) über das Ende des Rohres C zu schieben, dessen obere Öffnung sich über dem

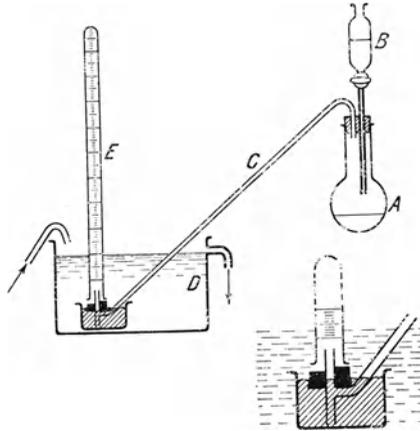


Abb. 38. Apparat zur HNO_3 -Bestimmung.

Quecksilber im Wasser befinden muß. Der Inhalt des Kolbens A wird nun vorsichtig zu gleichmäßigem Sieden gebracht. Man prüft von Zeit zu Zeit, ob der entweichende Wasserdampf noch Luft enthält, indem man über das Ende von C ein mit Wasser gefülltes Reagensglas bringt. Sobald nur noch winzige, sich nicht mehr verringernde, aus dem Kühlwasser durch die Erwärmung ausgetriebene Luftbläschen aufsteigen, die Luft aus dem Kolben A also verdrängt ist, befestigt man das Meßrohr E über der Öffnung von C, verkleinert die Flamme des Brenners, so daß das Quecksilber im Rohr C aufzusteigen beginnt¹, läßt langsam 25 ccm der gegebenen Nitratlösung, welche man zuvor mittelst einer Pipette in den Tropftrichter B gebracht hat, in den Kolben fließen und spült den Tropftrichter zweimal mit je 10 ccm verdünnter Salz-

¹ Wäre das Quecksilber nicht vorhanden und tauchte C unmittelbar in Wasser, so würde dieses hierbei schnell in den Kolben zurückgesaugt werden.

säure nach. Dabei regelt man, was leicht gelingt, die Größe der Heizflamme so, daß im Kolben geringer Unterdruck herrscht, ohne daß das Quecksilber in C zu hoch steigt; danach bringt man den Kolbeninhalt zum Sieden, bis die in E aufsteigenden Gasblasen wieder so winzig sind, wie sie vor dem Zugeben der Nitratlösung waren. Man ersetzt E durch das zweite Gasmeßrohr und nimmt sofort eine zweite Bestimmung mit 25 ccm Nitratlösung vor, der man dann noch eine dritte folgen läßt, ohne die Eisenlösung zu erneuern.

Die Meßrohre werden in einen hohen Zylinder mit Wasser gebracht, in welches man sie ganz eintaucht. Vorher befestigt man an ihren oberen Enden Handhaben aus Bindfaden. An diesen hebt man die Rohre, ohne sie mit der Hand zu berühren, nach 5 Minuten so weit aus dem Wasser heraus, daß dieses im Rohr und im Zylinder gleich hoch steht, liest das Gasvolum ab und mißt gleich danach die Temperatur des Wassers und den Barometerstand. Man berechnet das Normalvolum und das Gewicht des erhaltenen Stickoxydes unter Benutzung der Rechentafeln.

Anzugeben: N_2O_5 in 25 ccm.

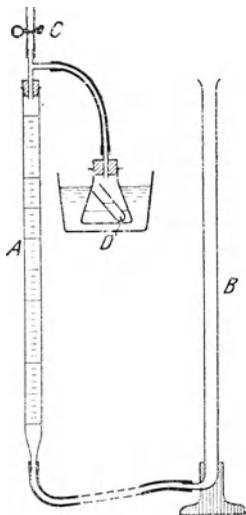


Abb. 39. Apparat für die H_2O_2 -Analyse.

58. Gasvolumetrische Analyse einer Wasserstoffperoxydlösung.

Verfahren: Die Wasserstoffperoxydlösung wird mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung zusammengebracht. Aus dem Volum des dabei entwickelten Sauerstoffes (vgl. Analyse Nr. 15) berechnet man den Gehalt der Lösung an H_2O_2 .

Ausführung: Der erforderliche Apparat¹ (Abb. 39) wird vom Assistenten ausgegeben. Er besteht aus dem geteilten Rohr einer gewöhnlichen Quetschhahnbürette A und dem damit durch einen 60 cm langen Schlauch verbundenen Hempelschen Druckrohr B. Im Hals von A ist mit einem

Gummistopfen ein T-Rohr befestigt, welches oben ein kurzes Stück Gummischlauch mit dem Quetschhahn C trägt und an der Seite durch einen 15 cm langen Capillarschlauch, ein kurzes Glasrohr und einen Gummistopfen mit einem 100 ccm-Erlenmeyerkolben

¹ Man kann statt dessen ein Lungesches Nitrometer oder ein Knop-Wagnersches Azotometer benutzen.

in Verbindung steht. In den letzteren kann ein Reagensgläschen D von 12—15 ccm Inhalt gestellt werden; der Kolben wird durch Wasser von Zimmertemperatur auf konstanter Temperatur gehalten.

Nachdem man A und B bis etwas über die Hälfte mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt hat, bringt man in den Erlenmeyerkolben mit einer Pipette 20 ccm der gegebenen Wasserstoffperoxydlösung und 20 ccm verdünnte Schwefelsäure, in das Gläschen D 10 ccm kaltgesättigte Kaliumpermanganatlösung. Man setzt vorsichtig den mit A in Verbindung stehenden Gummistopfen fest auf den Erlenmeyerkolben und stellt diesen in das Wassergefäß. Nach 5 Minuten wird der Quetschhahn C gelüftet und der Meniscus des Sperrwassers in A durch Heben des Druckrohres B genau auf die Nullmarke der Bürette eingestellt. Man schließt dann C, stellt B wieder auf den Tisch, prüft, ob der Apparat dicht ist, und läßt durch vorsichtiges Neigen des Erlenmeyerkolbens die Permanganatlösung langsam zum Wasserstoffperoxyd fließen. Dem Sinken des Wassers in A folgend, senkt man auch B, so daß kein erheblicher Überdruck im Apparat entsteht. Wenn die Sauerstoffentwicklung nachläßt, schüttelt man das Kölbchen, dessen Inhalt rot sein muß, indem man es am Stopfen hält, vorsichtig, bis das Gasvolum in A bei wiederholten Ablesungen konstant bleibt. Dann hängt man den Kolben 5 Minuten in das Wasser, liest Gasvolum, Temperatur (Thermometer neben dem Meßrohr A) und Barometerstand ab und berechnet das Gewicht des entwickelten Sauerstoffes.

Anzugeben: % Gehalt der Lösung an H_2O_2 (Dichte = 1 gesetzt).

59. Schlußanalyse.

Die Analyse einer zunächst qualitativ zu untersuchenden Substanz (Salz, Lösung, Mineral, Handelsmetall, Legierung, Schlacke, Flugstaub, Glas, Brennstoff oder dgl.) ist nach den Angaben dieses „Praktikums“, der Lehrbücher oder der Originalliteratur auszuführen. Es sind dabei auch Elemente und Stoffe zu berücksichtigen, welche hier nicht behandelt werden konnten. Man suche unter Heranziehung aller quantitativ-analytischen Verfahren den Analysengang möglichst einfach zu gestalten.

Der Verlauf der Analyse wird kurz schriftlich wiedergegeben.

VII. Die wichtigsten Verfahren zur quantitativen Bestimmung der häufigsten Metalle und Säuren

sind im Folgenden zusammengestellt. Bei jedem Stoff stehen unter I die Formen, welche zu seiner Abscheidung, Fällung usw. dienen, unter II die Formen, in denen er zur Wägung gebracht wird.

Die bei den Gruppentrennungen der Metalle benutzten, meist von der qualitativen Analyse her bekannten Verfahren sind hier ebensowenig berücksichtigt wie die zahlreichen Spezialverfahren zur Scheidung bestimmter Stoffgemenge.

Sehr viele Metalle können als Sulfate (nach Abrauchen mit Schwefelsäure) gewogen werden, wenn sie als Oxyde, Carbonate, Sulfide, organische Salze u. dgl. vorlagen. Freie Basen und Säuren sind in der Regel alkali- bzw. acidimetrisch zu bestimmen. Für die Analyse sehr geringer Substanzmengen lassen sich oft colorimetrische Verfahren anwenden.

Abkürzungen:

Titr. = titrimetrisch (und zwar, wenn nichts hinzugefügt ist, durch Alkali- bzw. Acidimetrie oder ein Spezialverfahren) bestimmbar; Fällg. = Fällungsverfahren, Jod. = jodometrisch, Brom. = bromometrisch, Mangan. = manganometrisch,

El. = elektrolytisch bestimmbar (als Metall, wenn nichts anderes bemerkt ist),

Gasan. = gasanalytisch bestimmbar.

Die mit * bezeichneten Verfahren sind in diesem „Praktikum“ benutzt.

	I. Abscheidungsform	II. Bestimmungsform
Ag	AgCl	AgCl, El.*, Titr. (Fällg.)*
Al	Al(OH) ₃ *, Al-Oxychinolat	Al ₂ O ₃ *, Al-Oxychinolat ¹
As	As ₂ S ₃ *, As ₂ S ₅ , MgNH ₄ AsO ₄ , AsCl ₃	As ₂ S ₃ *, As ₂ S ₅ , Mg ₃ As ₂ O ₇ , Titr. (Jod.* u. Brom.*)
Au	Au	Au
Ba	BaSO ₄ , BaCrO ₄	BaSO ₄ , BaCrO ₄
Bi	Bi ₂ S ₃ , BiPO ₄	Bi ₂ S ₃ , BiPO ₄ , El.
Ca	CaC ₂ O ₄ *, CaCO ₃ *	CaO, CaSO ₄ *, Titr. (Mangan*.)
Cd	CdS, Cd-Oxychinolat, Cd(NH ₄)PO ₄	CdSO ₄ , Cd-Oxychinolat ¹ , Cd ₂ P ₂ O ₇ , El.
Co	Co(OH) ₃	Co, El.
Cr	Cr(OH) ₃ , HgCrO ₄ , BaCrO ₄	Cr ₂ O ₃ , BaCrO ₄ , Titr. (Jod.* und Mangan.)

¹ Bei allen Oxychinolaten empfiehlt sich die titrimetrische (Brom.) Bestimmung.

	I. Abscheidungsform	II. Bestimmungsform
Cu	CuS*, Cu(OH) ₂ , CuCNS, Cu-Oxychinolat	Cu ₂ S*, CuO*, CuCNS, Cu-Oxychinolat ¹ , El.*, Titr. (Jod.* und nach Volhard)
Fe	Fe(OH) ₃ *, Fe-Oxychinolat	Fe ₂ O ₃ *, Fe-Oxychinolat ¹ , El., Tit r. (Jod., Mangan.*)
Hg	HgS, HgCl, Hg	HgS, HgCl, Hg, El.*, Titr. (Fällg. n. Volhard)
K	KClO ₄ *, K ₂ PtCl ₆	K ₂ SO ₄ *, KCl, KClO ₄ *, K ₂ PtCl ₆ (Pt)
Mg	MgNH ₄ PO ₄ , Mg(NH ₄) ₂ (CO ₃) ₂ , Mg-Oxychinolat*	Mg ₂ P ₂ O ₇ , MgSO ₄ , MgO, Mg-Oxychinolat*
Mn	MnNH ₄ PO ₄ *, MnO ₂ aq., MnS, Mn-Oxychinolat	Mn ₂ P ₂ O ₇ *, Mn ₃ O ₄ , MnSO ₄ , MnS, Mn-Oxychinolat ¹ , El. (MnO ₂), Titr. (Mangan. u. Jod.*)
Na	—	Na ₂ SO ₄ *
NH ₄	(NH ₄) ₂ PtCl ₆ , NH ₃	Pt (aus (NH ₄) ₂ PtCl ₆), Titr. (als NH ₃ *), Gasan. (als N ₂)
Ni	mit Dimethylglyoxim	Ni-Dimethylglyoxim, El.*
Pb	PbS, PbSO ₄ *	PbSO ₄ *, PbO, El. (PbO ₂ *, Pb)
Pt	Pt, (NH ₄) ₂ PtCl ₆ , PtS ₂	Pt
Sb	Sb ₂ S ₃ *, Sb ₂ S ₅	Sb ₂ S ₃ *, SbO ₂ , El., Titr. (Jod. u. Brom.*)
Sn	H ₂ SnO ₃ *, SnS, SnS ₂	SnO ₂ *, El., Titr. (Jod. u. Brom.)
Ti	TiO ₂ aq.	TiO ₂ , Titr. (Mangan.)
Zn	ZnS, ZnCO ₃ , ZnNH ₄ PO ₄ , Zn-Oxychinolat	ZnS, ZnO, ZnSO ₄ , ZnNH ₄ PO ₄ , Zn ₂ P ₂ O ₇ , Zn-Oxychinolat ¹ *, El., Titr. (Fällg.*)
W	WO ₃ , Benzidinwolframat	WO ₃
BO ₃ H ₃	B(OCH ₃) ₃ =Borsäuremethyl-ester	B ₂ O ₃ , Titr. (mit Glycerin- oder Mannitzusatz)
BrH	AgBr*	AgBr*, Titr. (Fällg., Jod.)
CNH	AgCN	AgCN, Ag, Titr. (Fällg.*)
CO ₃ H ₂	CO ₂ *	CO ₂ *, Titr.*, Gasan. (als CO ₂)
C ₂ O ₄ H ₂	CaC ₂ O ₄	CaO, Titr. (Mangan.*)
ClH	AgCl*	AgCl*, Titr. (Fällg.*)
ClOH	—	Titr. (Jod.*)
ClO ₃ H	AgCl	AgCl, Titr. (Jod.)
ClO ₄ H	KClO ₄ , Nitronperchlorat (vgl. NO ₃ H)	KClO ₄ Nitronperchlorat
FH	CaF ₂ , SiF ₄	CaF ₂ , Titr., Gasan. (als SiF ₄)
JH	AgJ, PdJ ₂	AgJ, PdJ ₂ , Titr. (Fällg., Jod.)
NO ₂ H	—	Titr. (Mangan. oder nach Reduktion zu NH ₃), Gasan. (als NO), Kolorim.
NO ₃ H	C ₂ O ₄ H ₂ · HNO ₃ = Nitronnitrat, NH ₃ , NO	Nitronnitrat, Titr. (nach Reduktion zu NH ₃ *), Gasan. (als NO*)
PO ₄ H ₃	MgNH ₄ PO ₄ , (NH ₄) ₃ PO ₄ · 12 MoO ₃ *	Mg ₂ P ₂ O ₇ , P ₂ O ₅ · 24 MoO ₃ *, Titr.* (mit Uranylösung)
SH ₂	BaSO ₄	BaSO ₄ , Titr. (Jod.)
SO ₃ H ₂	BaSO ₄	BaSO ₄ , Titr. (Jod.)
SO ₄ H ₂	BaSO ₄ *	BaSO ₄ *, Titr. (mit Benzidin)
SiO ₃ H ₂	SiO ₂ aq.*	SiO ₂ *

¹ Vgl. Anm. 1 Seite 134.

Anhang.

Angaben über die zu analysierenden Materialien.

Es empfiehlt sich, die zu analysierenden Substanzen, somit möglich in Form von Lösungen, derart auszugeben, daß ihre Menge den Praktikanten unbekannt bleibt. Die meisten Vorschriften dieses Büchleins sind auf dieses Verfahren zugeschnitten, welches sich in vielen Laboratorien seit langen Jahren bewährt hat, übrigens auch bei den Praktikanten beliebt ist.

Bei den von den Praktikanten selbst abzuwägenden Mineralien u. dgl. hält man von jeder Substanz eine Reihe verschieden zusammengesetzter Präparate vorrätig, wie man sie durch Mischen zweier analysierter Proben nach wechselnden Mengenverhältnissen leicht in beliebiger Zahl herstellen kann. Wo man die Kosten nicht scheut, kann man auch analysierte Mineralien und Legierungen aus dem Handel (z. B. von Gebr. Hoepfner-Hamburg 1) beziehen.

Bei den in Form von Lösungen ausgegebenen Analysen mißt der Assistent dem Praktikanten eine gewisse Anzahl Kubikzentimeter der Vorratslösung von bekanntem Gehalt in einen 100 ccm-Meßkolben hinein zu und verdünnt sie sogleich mit etwas Wasser, während der Praktikant das Auffüllen der Flüssigkeit bis zur Marke zu besorgen hat. Die Prüfung der von den Praktikanten abgegebenen Analysenresultate wird erleichtert, wenn sich der Assistent für jede Lösung eine kleine Tabelle (nach dem S. 21 beschriebenen graphischen Verfahren) zusammengestellt, welche für die gewöhnlich zur Analyse auszugebende Anzahl Kubikzentimeter (Näheres hierüber siehe unten) die von den Praktikanten zu findenden Gewichtszahlen enthält (durchweg auf 25 ccm¹ der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung berechnet).

Wenn zwei Bestandteile in einer Lösung zu bestimmen sind, gibt man dieselben in gegeneinander wechselnden Verhältnissen aus, mischt z. B. für die Bestimmung von Chlor und Natrium (Nr. 31) eine Natriumchlorid- und eine Natriumsulfatlösung.

Aus den folgenden, zunächst für den Assistenten bestimmten Tabellen können auch die Praktikanten die ungefähre Zusammensetzung der von ihnen zu analysierenden Lösungen ersehen.

Die erste Tabelle enthält alle für die vorgeschriebenen Aufgaben erforderlichen Lösungen und festen Analysesubstanzen. Bei ersteren sind die zweckmäßigsten Konzentrationen und die Herstel-

¹ Da die Analysen meist mit 25 ccm ausgeführt werden. Ausnahme: Analyse 32.

lungsart angegeben. Ihr Titer wird in der Regel durch eine maß- oder gewichtsanalytische Bestimmung (womöglich durch Elektrolyse) zu ermitteln bzw. nachzuprüfen sein. Bei den mit * bezeichneten kann in Anbetracht der Reinheit des aufgelösten Materials hiervon abgesehen werden. Je nach der Zahl der analytisch arbeitenden Praktikanten sind die Lösungen in Mengen von 1—5 Litern (die Tabelle führt die in 1 l aufzulösende Substanzmenge a_n) herzustellen. Man hebt sie am besten in Flaschen mit Gummistopfen auf und schüttelt sie gut durch, ehe man ihnen Teile entnimmt. Zum Abmessen der für die meisten Analysen auszugebenden 20—30 oder 40—50 ccm empfehlen sich „Ausgabepipetten“ der durch Abb. 40 veranschaulichten Art¹. Sie bestehen aus recht starkwandigem Glas. Bei der Benutzung wird das obere Ende durch einen Gummischlauch mit einem engebohrten Hahn und einem Mundstück verbunden. Die Länge des unteren Rohres ist hier für 5 l-Vorratsflaschen berechnet. Sollen 40—50 ccm abgemessen werden, so füllt man die Pipette zweimal, das erstemal bis zur 20 ccm-Marke. In großen Laboratorien, wo die einzelne Lösung oft benutzt wird, kann man auch mit jeder Vorratsflasche eine Bürette fest verbinden; dann fallen die Ausgabepipetten weg.

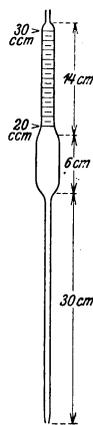


Abb. 40.
Ausgabepipette.

Die eingeklammerten Zahlen der Tabelle weisen auf die Analysen hin, bei welchen die Lösungen oder Substanzen gebraucht werden.

A. Lösungen.

1. Aluminiumsulfat (37), 180 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$; mit HCl schwach angesäuert.
2. Antimonchlorid (23, 42), 50 g reinstes SbCl_3 , mit HCl schwach angesäuert.
3. Arsentrioxyd* (20), 20 g gepulvertes As_2O_3 pro analysi, in wenig Natronlauge gelöst, mit HCl schwach angesäuert.
4. Bleinitrat I*, verdünnt (44), 0,020 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pro analysi.
5. Bleinitrat II* (48), 30 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pro analysi.
6. Calciumchlorid (16), 25 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pro analysi.
7. Eisen III-chlorid (13, 37, 40), 100 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pro analysi; in schwach salzsaurem Wasser.
8. Eisen II-Ammonium-sulfat (52), 150 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pro analysi; in schwach schwefelsaurem Wasser.
9. Kaliumarsenat* (42), 35 g KH_2AsO_4 pro analysi.

¹ Das obere Rohr ist in zehntel Kubikzentimeter geteilt.

10. Kaliumbromid* (35), 70 g KBr pro analysi.
11. Kaliumchlorid* (35, 36, 53), 40 g KCl pro analysi.
12. Kaliumdichromat* (19), 30 g $K_2Cr_2O_7$ pro analysi.
13. Kaliumjodid* (53), 35 g KJ pro analysi.
14. Kaliumnitrat* (10, 57), 40 g KNO_3 pro analysi.
15. Kupferniträt (47, 49), 150 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ pro analysi.
16. Kupfersulfat* (24, 32, 45, 46), 90 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ pro analysi.
17. Mangan II-chlorid (40), 150 g $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ pro analysi.
18. Natriumcarbonat* (11), 5 g Na_2CO_3 pro analysi.
19. Natriumchlorid* (28, 31, 36), 20 g NaCl pro analysi.
20. Natriumhydroxyd (11), 15 g NaOH; der Carbonatgehalt ist nach Aufgabe 11 zu bestimmen und bei den Berechnungen zu berücksichtigen.
21. Natriumsulfat* (31, 32), 18 g Na_2SO_4 (entwässert) pro analysi.
22. Nickelsulfat (46), 100 g $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$ pro analysi.
23. Phosphorsäure (9, 39), 100 g 25proz. H_3PO_4 -Lösung.
24. Quecksilber I-nitrat (50), 50 g $HgNO_3$, aq.; in starker HNO_3 gelöst; Lösung auf einen Gehalt von 1% HNO_3 gebracht, filtriert.
25. Schwefelsäure (7, 8), 20 g H_2SO_4 .
26. Silbernitrat* (26, 47), 65 g reines $AgNO_3$; mit einigen Tropfen HNO_3 angesäuert.
27. Wasserstoffperoxyd (15, 58), käufliche 3proz. Lösung, mit der Hälfte ihres Volums Wasser verdünnt. Der Titer verändert sich beim Aufbewahren und ist durch die Analysen dauernd zu überwachen.
28. Zinkchlorid* (30), 20 g reines Stängenzink; in 100 ccm starker Salzsäure gelöst, mit 100 g NH_4Cl versetzt.

B. Feste Substanzen.

- Antimon - Blei - Sulfid (43); feingepulvertes, inniges Gemisch von reinem Antimontrisulfid und reinem Bleisulfid zu etwa gleichen Teilen.
- Borax (5); in nicht zu großen Krystallen.
- Braunstein (22); gepulvert; z. B. von Wilhelm Minner, Arnstadt i. Thür.
- Chlorkalk (21). Ändert seine Zusammensetzung beim Aufbewahren.
- Cyankalium (29); 100—130proz. (NaCN-haltiges) in Stücken.
- Dolomit (38); in kleinen Stücken, möglichst frei von Gangart und Al und Fe ¹.

¹ Z. B. von Dr. F. Krantz, Rheinisches Mineralien-Kontor, Bonn a. Rh.

Feldspat [Orthoklas] (41); fein gepulvert; z. B. von der Staatl. Porzellan - Manufaktur Berlin.

Kupferkies (34); in kleinen Stücken oder grob gepulvert, frei von Gangart¹.

Kupfersulfat (33).

Kupfer - Zinn - Zink - Legierung (51); 60 bis 80% Cu, 10 bis 20% Sn, 10 bis 20% Zn. Die Mischung der reinen Metalle (Stangen, Granalien oder dgl.) wird in einem Gasofen, z. B. im Rößlerschen Tiegelofen, 20 Minuten auf helle Glut erhitzt. Für 500 g Mischung eignet sich ein 10 cm hoher Schamotte-tiegel. Der Tiegel wird heiß aus dem Ofen genommen und samt seinem dünnflüssigen, schnell mit einem Eisenstab umgerührten Inhalt unter Wasser getaucht. Von den angewendeten Metallen geht nur ein wenig Zink verloren. Die Legierung wird am zweckmäßigsten in die Form von Dreh- oder Feilspänen gebracht.

Magneteisenstein (14); in kleinen Stücken¹.

Zusammenstellung der für die Analysen auszugebenden Substanzmengen.

(L = Lösung; die ersten Ziffern sind die Nummern der Analysen.)

- | | |
|--|------------------------------------|
| 5. Etwa 25 g Borax | |
| 7. 20—30 ccm L 25 | |
| 8. 20—30 ccm L 25 | |
| 9. 20—30 ccm L 23 | |
| 10. 20—30 ccm L 14 | |
| 11. 20—30 ccm L 18 und 20—30 ccm L 20 (Carbonatgehalt von L 20 berücksichtigen!) | |
| 12. Etwa 10 g Natriumoxalat „nach Sörensen“ | |
| 13. 20—30 ccm L 7 | 21. 5 g Chlorkalk |
| 14. 3 g Magneteisenstein | 22. 1 g Braunstein |
| 15. 20—30 ccm L 27 | 23. 20—30 ccm L 2 |
| 16. 20—30 ccm L 6 | 24. 20—30 ccm L 16 |
| 19. 20—30 ccm L 12 | 25. 8 g Natriumchlorid pro analysi |
| 20. 20—30 ccm L 3 | 26. 20—30 ccm L 26 |
| 28. 20—30 ccm L 19 und 5 ccm verd. HNO ₃ | |
| 29. 5 g Cyankalium | |
| 30. 20—30 ccm L 28 | |
| 31. 20—30 ccm L 19 und 20—30 ccm L 21 | |
| 32. 20—25 ccm L 16 und 20—25 ccm L 21 | |
| 33. 20 g Kupfersulfat. | |
| 34. 3 g Kupferkies | |
| 35. 20—30 ccm L 10 und 20—30 ccm L 11 | |
| 36. 40—50 ccm L 19 und 20—30 ccm L 11 | |
| 37. 20—30 ccm L 1 und 20—30 ccm L 7 | |

¹ Vgl. Anm. 1 Seite 138.

38. 5 g Dolomit
 39. 20—30 ccm L 23 und 10 ccm einer salpetersauren 10proz. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung
 40. 20—30 ccm L 7 und 20—30 ccm L 17
 41. 5 g Feldspat
 42. 20—30 ccm L 2 und 20—30 ccm L 9
 43. 2 g Antimon-Blei-Sulfid
 44. 10—40 ccm L 4
 45. 20—30 ccm L 16
 46. 20—30 ccm L 16 und 20—30 ccm L 22
 47. 20—30 ccm L 15 und 20—30 ccm L 26
 48. 20—30 ccm L 5
 49. 20—30 ccm L 15
 50. 20—30 ccm L 24
 51. 3 g Kupfer-Zink-Zinn-Legierung
 52. 20—30 ccm L 8
 53. 20—30 ccm L 11 und 20—30 ccm L 13
 57. 20—30 ccm L 14
 58. 20—30 ccm L 27

Bemerkung: Die Fehlergrenze beträgt bei den meisten Analysen 1—1,5 mg.

Zusammenstellung der zum allgemeinen Gebrauch bestimmten Apparate¹ und Chemikalien.

Apparate

- Achatreischale, 8 cm Durchmesser
 Aluminium-Heizblöcke (Abb. 17)
 Apparat für Ammoniakdestillation (Abb. 25)
 „ „ Arsendestillation (Abb. 29)
 „ „ Bestimmung des Braunsteins nach Bunsen (Abb. 27)
 „ „ Chloraufschluß (Abb. 30)
 „ „ Elektrolysen (Aufg. 45 bis 51)
 „ „ elektrometrische Maßanalyse (Aufg. 52, 53)
 „ „ Gasanalysen nach Hempel (Aufg. 54 bis 56)
 „ „ Herstellung reinen Wassers (Abb. 26)
 „ „ Kohlensäurebestimmung nach Bunsen (Abb. 28)
 „ „ Salpetersäurebestimmung (Abb. 38); dazu drei in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte 100 ccm-Meßrohre und ein hoher Standzylinder von der Länge der Meßrohre
 „ „ Wasserstoffperoxyd-Analyse (Abb. 39)
 Aräometersatz
 Ausgabepipette (Abb. 40)
 Babo-Sicherheitsblech
 Diamantmörser (Abb. 2)
 Elektrischer Tiegelofen
 Filtertiegel, 23 mm Durchmesser, mit Vorstoß; Glasrohr (Aufg. 35)
 Fingertiegel aus Quarz (Abb. 19)
 Finkenerturm (Abb. 9)
 Gasentwicklungsapparate für Cl_2 (Bombe), CO_2 , H_2 (Bombe), H_2S und SO_2 (Bombe)
 Handgebläse
 Hilfsgewichtssatz (Aufg. 1)

¹ Sie werden vom Assistenten gegen Quittung ausgeliehen.

Holzstofftöpfe für Eis
 Luftbad aus Aluminium
 Mekerbrenner
 Mikrobrenner
 Platingeräte: Tiegel, Fingertiegel, Schalen, Elektroden u. a.
 Porzellanplatte, glasiert, mit Vertiefungen, zum Tüpfeln (Aufg. 30)
 Porzellanschalen, innen dunkelglasiert, 300, 400 cm
 Standwaage
 Stöpselflaschen, 3 l

Chemikalien¹

Alkohol	Mangan II-sulfat
Ameisensäurelösung (85%)	Methylorange
Ammonium-carbonat ²	Methylrot
„ -chlorid ²	Natrium-acetat, krystall.
„ -molybdat	„ -bicarbonat.
„ -nitrat	„ -carbonat, krystall.
„ -oxalat	Natrium-carbonat, wasserfrei
„ -persulfat	„ -chlorid ²
„ -phosphat	„ -dichromatlösung, techn.
„ -rhodanid	„ -dihydrophosphat
Barium-chlorid.	„ -hydrosulfid
„ -nitrat	„ -hydroxyd, in Stangen ²
Bleinitrat	„ -oxalat „nach Sörensen“
Brom	„ -sulfid
Calcium-carbonat ²	„ -sulfid
„ -chlorid, gekörnt und gesiebt	„ -thiosulfat
„ -oxyd (aus Marmor), in Stücken	Neßlersches Reagens
Devardasche Legierung	Oxychinolin (Oxin)
Dimethylglyoxim	Perchlorsäurelösung (20%)
Dinatriumhydrophosphat	Phenolphthaleinlösung, alkohol. (1%)
Eisen III-Ammonium-sulfat (Eisen- ammoniakalaun)	Phosphorsäurelösung (25%)
Eisen II-chlorid	Pyrogallol
Fluorescein	Quecksilber
Flußsäure ²	QuecksilberII-chlorid
Glaswolle	„ -jodid
Gummi arabicum	Schmirgelpapier
Hydrazinsulfat	Schwefeldioxydlösung
Indigoschwefelsaures Natrium	Schwefelsäure, roh
Jod (Jod. resubl.)	Siegellack
Kalium-bromat ²	Silbernitrat
„ -bromid	Stärke, lösliche
„ -Eisen II-cyanid ²	Urotropin
„ -jodid	Uranylnitrat
„ -permanganat	Vaselin
Kupfer I-chlorid	Watte
Kupfer II-sulfat, krystall.	Weinsäure
	Zink, in Stangen ²
	Zinn II-chlorid

¹ Wo nichts anderes bemerkt ist, in reinsten Form. Die gewöhnlichen Platzreagentien, Säuren usw., sind hier nicht berücksichtigt.

² „Pro analysi“.