

diesem Falle die Bürette Nr. 3 umkehrt, so dass sie mit dem Hahn aufwärts steht, den Hahn öffnet, die untere Öffnung aber mittels eines Korks mit Glasröhre fest verschliesst und alsdann diese Bürette als eine hahnlose benutzt.

Eine neue titrimetrische Bestimmungsart des Ions SO_4^{--} .

Von

Z. Mindalew.

Sprengstofflaboratorium der Moskauer Technischen Hochschule.

[Eingegangen am 28. Juni 1928.]

Beim Analysieren der Mischsäuren werden gewöhnlich folgende Bestimmungsweisen angewandt: 1. für den Gesamtsäuregehalt; Titration mittels Laugen; 2. für salpetrige Säure: Titration mittels Kaliumpermanganats; 3. für die Summe von salpetriger Säure und Salpetersäure (und daraus Salpetersäure): das Lungesche Nitrometer und schliesslich 4. für Schwefelsäure: die Differenz- oder Abbrauchmethode. Die Auffindung einer rascheren und bequemeren Bestimmungsweise für Schwefelsäure war seit längerer Zeit wünschenswert. Die gegenwärtig gebräuchlichen titrimetrischen Bestimmungsweisen von SO_4^{--} [namentlich die von F. Raschig¹⁾ und L. W. Andrews²⁾] erscheinen mir etwas zu umständlich. Daher versuchte ich die Bestimmung von SO_4^{--} mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in Gegenwart von KJ als Indikator. Wie die angestellten Versuche beweisen, hängen die Ergebnisse der Arbeit wesentlich von der Konzentration der angewendeten Lösungen, sowie von der Menge des zugefügten Indikators ab.

Deswegen wird zunächst, grob gewogen, eine etwa 0,1 n-Lösung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hergestellt; darauf wird, genau gewogen, eine gleichfalls etwa 0,1 n-Lösung von K_2SO_4 hergestellt (wobei letzteres umzukrystallisieren und bei 110° bis zum beständigen Gewicht zu trocknen ist). Der genaue Titer der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wird auf Grund der K_2SO_4 -Lösung folgendermaßen festgestellt: in einen Erlenmeyer-Kolben (von 100—150 ccm) werden 10 ccm K_2SO_4 -Lösung gegeben; dazu werden 10 ccm Weingeist und dann 3 Tropfen von je 0,02 ccm (oder 2 Tropfen von je 0,03 ccm) kalt gesättigter Lösung von KJ zugesetzt (letztere wird in einer gelben Flasche aufbewahrt). Alsdann stellt man den Erlenmeyer-Kolben auf einen Bogen reinen Filtrierpapiers und giesst

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **43**, 113 (1904).

²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **29**, 684 (1890).

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hinein (indem man das Gefäß ordentlich umschwenkt), bis die Flüssigkeit eine auf dem weissen Papier deutlich sichtbare gelbliche Färbung erhält, die bei weiterem Umschütteln bestehen bleibt.

Diese gelbe Färbung verschwindet anfänglich beim Umschütteln des Gefässes sehr schnell, dann immer langsamer; die Geschwindigkeit, mit welcher dies geschieht, bietet einen Anhalt dafür, wie nahe die Reaktion ihrem Ende ist; zuletzt hört das Verschwinden der gelben Färbung beim Umschütteln ganz auf, was den völligen Ablauf der chemischen Reaktion beweist. Aus den einzelnen Versuchen ergibt sich, dass die oben angegebenen Zahlenverhältnisse verdoppelt werden können; aus Sparsamkeit pflegte ich jedoch zum Titrieren nicht mehr als 10 *ccm* anzuwenden.

Der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Titer kann auch auf Grund einer H_2SO_4 -Lösung eingestellt werden, deren Titer (ungefähr 0,1 n) von vornherein auf Lauge eingestellt worden ist, — jedoch muss in diesem Falle ein bestimmtes Volumen von H_2SO_4 -Lösung in einer Porzellanschale mittels überschüssigen Ammoniaks neutralisiert, auf einem Dampfbad ausgetrocknet und mit einem entsprechenden Quantum Wasser verdünnt werden, worauf man den $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Titer einstellt.

Das Titrieren von Lösungen, die auf SO_4^{--} geprüft werden, wird unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie es bei der Stellung des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Titers geschieht, wobei die Konzentration der auf SO_4^{--} zu prüfenden Lösung von 0,1 n bis 0,05 n betragen soll; wie weit die zu prüfende Lösung verdünnt werden muss, kann durch vorläufige grobe Verdünnung und Titration mittels $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ festgestellt werden. Beim Titrieren von sehr stark sauren Lösungen (wie z. B. Säuren und Säuremischungen) ist es notwendig, eine gewisse Menge der Lösung mit einem Überschuss von NH_4OH zu neutralisieren, in einer Porzellanschale auf einem Dampfbad tüchtig auszutrocknen und mit dem nötigen Quantum Wasser zu verdünnen (wodurch auch die das Titrieren hindernde salpetrige Säure und deren Salze beseitigt werden).

Um zuverlässige Resultate zu erzielen, ist das strenge Einhalten der obenerwähnten Titrierungsbedingungen notwendig (insbesondere was die Indikatormenge anbelangt) und muss die Arbeit bei Tageslicht ausgeführt werden. Die Farbennuance, bis zu welcher das Titrieren zu treiben ist, wird ziemlich leicht nach ein paar Vorversuchen gefunden werden.

Die von mir erzielten Resultate sind folgende:

Einstellung des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Titers:

$T_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ n}$ (2,1750 g in 250 ccm).

10 ccm K_2SO_4 -Lösung entsprechen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung: 10,22, 10,17, 10,22, 10,25; 10,20 — durchschnittlich 10,21 ccm.

Folglich $T_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0,1 \text{ n} \times 0,979$.

Analyse von K_2SO_4 :

$T_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ nach Gewicht = $0,1 \text{ n} \times 0,709$ (1,5426 g in 250 ccm.)

Auf 10 ccm K_2SO_4 -Lösung wurden verbraucht $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung: 7,17, 7,19, 7,24 — durchschnittlich 7,20 ccm.

Folglich $T_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ -Lösung nach $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0,1 \text{ n} \times 0,705$.

Analyse des Mohrschen Salzes:

T_{Mohrsalz} nach Gewicht = $0,1 \text{ n} \times 0,834$ (2,0428 g in 250 ccm.)

T_{Mohrsalz} nach $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0,1 \text{ n} \times 0,832$.

Analyse von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$:

$T_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}$ nach Gewicht = $0,1 \text{ n} \times 0,988$.

$T_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}$ nach $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0,1 \text{ n} \times 0,986$.

Analyse von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (wiederholt):

$T_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}$ nach Gewicht = $0,1 \text{ n} \times 0,826$.

$T_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}$ nach $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0,1 \text{ n} \times 0,828$.

Analyse von H_2SO_4 :

$T_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ nach $\text{KOH} = 0,1 \text{ n} \times 0,708$.

50 ccm Säure wurden in eine Porzellanschale gegeben; dazu wurden 5 ccm HNO_3 und etwas trockenes NaNO_2 , ferner ein Überschuss von NH_4OH zugesetzt; das Ganze wurde im Dampfbad eingetrocknet und mit 50 ccm Wasser aufgenommen; hiervon wurden mehrfach je 10 ccm mittels $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ titriert.

$T_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ nach $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0,1 \text{ n} \times 0,705$.

Analyse von H_2SO_4 :

Es wurden 10 ccm H_2SO_4 (D 1,84) auf 250 ccm verdünnt (Säure Nr. 1); davon wurden 2 Proben von je 10 ccm gewichtsanalytisch bestimmt; 10 ccm wogen durchschnittlich 10,4053 g; man erhielt BaSO_4 : I. Probe — 1,6538 g; II. Probe — 1,6600 g.

Daher enthält Säure Nr. 1 = 6,54 % SO_4 und 6,56 % (durchschnittlich 6,55 %).

Sodann wurden 20 ccm Säure Nr. 1 auf 250 ccm mit Wasser verdünnt (Säure Nr. 2).

$T_{\text{Säure Nr. 2}}$ nach $\text{KOH} = 0,1 \text{ n} \times 1,156$.

Darauf wurden 2 Proben Säure Nr. 2 von je 50 ccm in eine Porzellanschale gegeben; es wurden dann zur ersten Probe 1 ccm und zur zweiten 2 ccm HNO_3 (D 1,4) zugefügt und ferner ein Überschuss von NH_4OH . Beide Proben wurden im Dampfbad eingetrocknet, eine jede in 80 ccm Wasser aufgelöst und portionsweise je 10 ccm mittels $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ titriert.

Auf jede 10 ccm wurden folgende Mengen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung verbraucht:

- I. Probe: 7,35, 7,39, 7,36 ccm }
 II. Probe: 7,39, 7,37, 7,35 ccm } durchschnittlich 7,37 ccm.

Folglich $T_{\text{säure Nr. 2}}$ nach $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0,1 \text{ n} \times 1,154$.

Daher der Prozentsatz von SO_4 in der Säure Nr. 1 = 6,66 % (anstatt 6,55 % nach der Gewichtsanalyse).

Analyse von $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (aus Weingeist umkrystallisiert):

Abgewogen 1,5430 g und in 250 ccm aufgelöst.

$T_{\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}$ nach $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0,1 \text{ n} \times 0,444$; folglich

Prozentgehalt an $\text{SO}_4 = 34,53 \%$.

Theoretischer Prozentgehalt an $\text{SO}_4 = 34,53 \%$.

Analyse von Thenardit:

Prozentsatz von SO_4 nach $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 67,83 \%$.

„ „ „ nach der Gewichtsanalyse des Silicat-Instituts
 = 67,58 %.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Allgemeine Mikrochemie. Molekulargewichtsbestimmung¹⁾: Nach Aurelia Rychterówna²⁾ beruht das Verfahren von G. Barger³⁾ ebenso wie seine Modifikation durch K. Rast⁴⁾ auf der isothermen Destillation des Lösungsmittels. Durch Nachprüfung der Rastschen Modifikation der Methode wird gezeigt, dass die Fehler im Falle von Nichtelektrolyten 0,01 g-Mol nicht überschreiten. Durch einige kleine Abänderungen, unter anderem Arbeiten bei konstanter Temperatur, wird die Genauigkeit der Methode auf 0,005 g-Mol erhöht. Die Methode,

¹⁾ Vergl. den Bericht über Molekulargewichtsbestimmung in dieser Ztschrft. 73, 417 ff. (1928). — ²⁾ Arb. Kommission Math. Naturwiss., Posen, Serie A 2, 29 (1925). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37, 1754 (1904); vergl. diese Ztschrft. 43, 516 (1904) u. 44, 633 (1905). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 62, 51 (1923).