

Zur maßanalytischen Bestimmung schwerlösliche Verbindungen bildender Stoffe.

Von A. Gutbier.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Hans Th. Bucherer¹⁾ hat vor einigen Jahren über eine Vereinfachung eines von Robert Wildenstein²⁾ ersonnenen maßanalytischen Verfahrens berichtet und für den Sonderfall der Bestimmung von Schwefelsäure mittels Bariumchlorid eine Vorschrift ausgearbeitet, die für alle anderen Analysen, im Laufe derer sich zwei Stoffe unter Bildung eines schwerlöslichen Niederschlags miteinander umsetzen, kurz folgendermaßen verallgemeinert werden kann. Man tropft zu der entsprechend verdünnten Lösung der Analysesubstanz so viel von der eingestellten Reagenslösung hinzu, bis sich nicht mehr mit Sicherheit erkennen läßt, ob durch weitere Zugabe von Maßflüssigkeit noch eine Fällung hervorgerufen wird. Jetzt filtriert man eine Probe von etwa 5 bis 10 cm³ ab und untersucht das in zwei Teile geteilte Filtrat mit je einem Tropfen der Substanzlösung und der Maßflüssigkeit darauf, ob im Filtrat noch überschüssiges Analysenmaterial oder schon überschüssiges Reagens vorhanden ist. Ergibt sich bei dieser Prüfung noch unvollkommene Ausfällung, so setzt man vorsichtig, je nach der Stärke der in dem Filtrat auf Zugabe der Maßflüssigkeit entstandenen Trübung, von der Reagenslösung erneut hinzu, wiederholt die Filtrationsprobe und verfährt in dieser Weise so lange, bis die zur quantitativen Abscheidung ausreichende Menge der Maßflüssigkeit ermittelt ist. Alsdann wiederholt man die Titration mit frischer

1) Z. anal. Chem. 59 (1920), 297.

2) Z. anal. Chem. 1 (1862), 432.

Substanzlösung, geht diesmal bis dicht an den bei der vorläufigen Bestimmung gefundenen, infolge der Probeentnahmen meist ein wenig zu niedrigen Wert heran und führt die Analyse mit Hilfe der Filtrationsprobe zu Ende.

Die von Bucherer sowie die von M. Trautz³⁾ mitgeteilten Ergebnisse von Schwefelsäurebestimmungen sind sehr befriedigend; die erzielte Genauigkeit war lediglich durch die Zuverlässigkeit der benutzten Meßgefäße begrenzt. G. Bruhns⁴⁾ hat das Verfahren später bei der Ermittlung des Schwefelsäuregehalts von Rohrzucker, von Melasse und von Zwischenerzeugnissen der Zuckerraffinerien usw. gegenüber der gewichtsanalytischen Methode als vorteilhaft erkannt.

Bei der Untersuchung über die Oppauer Explosionskatastrophe⁵⁾ hatte ich die zahlreichen Nitratbestimmungengewichtsanalytisch mit Nitron⁶⁾, maßanalytisch nach Reduktion mit der sehr empfehlenswerten Magnesium-Kupfer-Legierung von Th. Arnd⁷⁾ in der von L. Birckenbach und mir⁸⁾ beschriebenen Weise ausgeführt und mich zu den ebenso zahlreichen Sulfatbestimmungen ausschließlich des prächtigen Verfahrens von F. Raschig⁹⁾ bedient.

Zweifellos würde — das wurde bei diesen Arbeiten mehr denn je erkannt — eine Ausgestaltung der Nitronmethode zu einem brauchbaren titrimetrischen Verfahren nicht allein in analytischer Beziehung recht wertvoll sein, sondern auch durchaus erwünschte Ersparnis an Zeit und Material bedeuten. Hierzu schien die oben geschilderte Arbeitsweise eine Möglichkeit zu

3) Z. anal. Chem. **59** (1920), 301.

4) Z. anal. Chem. **60** (1921), 224.

5) Vgl. den zusammenfassenden Bericht der Untersuchungskommission, Chem.-Ztg. **48** (1924), 133.

6) M. Busch, Ber. **38** (1905), 861; A. Gutbier, Z. angew. Chem. **18** (1905), 494.

7) Z. angew. Chem. **30** (1917), 169.

8) „Praktische Anleitung zur Maßanalyse.“ 4. Auflage, S. 61.

9) Z. angew. Chem. **16** (1903), 617, 818; **19** (1906), 331. Vgl. auch W. Vaubel, Z. anal. Chem. **35** (1896), 163; Wolf Müller, Ber. **35** (1902), 1587; Z. angew. Chem. **16** (1903), 653, 1017; Z. anal. Chem. **42** (1903), 477; G. v. Knorre, Chem. Ind. **28** (1905), 2; Carl Friedheim und O. Nydegger, Z. angew. Chem. **20** (1907), 9.

bieten, falls es gelang, die auf den Löslichkeitsverhältnissen des Nitronnitrats beruhenden, vorausgesehenen Schwierigkeiten zu beheben. Da gleichzeitig eine erneute Prüfung der Bucherer'schen Sulfatbestimmungsmethode vom Standpunkte eines besonderen Industriezweigs und des Laboratoriumsunterrichts nicht unerwünscht war, habe ich in meinem Laboratorium Untersuchungen nach beiden Richtungen hin anstellen lassen.

Die für diese Arbeiten besonders angeschafften gewöhnlichen und Mikro-Meßgeräte waren höchst sorgfältig geeicht und ließen an Zuverlässigkeit nichts zu wünschen übrig. Wie Trautz haben auch meine Mitarbeiter das Tyndallphänomen zur Beurteilung von Trübungen bei den Filtrationsproben mit Vorteil benutzt.

Mit den Versuchen über Nitratbestimmungen war Herr Dr. Ing. Hermann Rall betraut.

Busch¹⁰⁾ hat Folgendes festgestellt. Mit Hilfe von Nitron ist der Nachweis von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur in Verdünnungen 1:60 000, bei 0° in Verdünnungen 1:80 000 noch mit Sicherheit zu führen. In diesen extremen Fällen werden die farblosen, flimmernden Nadelchen des Nitrats nach mehrstündigem Stehen unmittelbar oder beim Kippen des Reagensglases an den Gefäßwänden sichtbar. Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bewirkt eine bessere Abscheidung des Nitronnitrats, kann aber unterbleiben. In reinem Wasser besitzt Nitronnitrat immer noch eine gewisse, mit der Temperatur erheblich zunehmende Löslichkeit, weshalb bei der gewichtsanalytischen Verwertung des Verfahrens bestimmte Vorsichtsmaßregeln unbedingt zu beobachten sind.

Ich¹¹⁾ habe nachgewiesen, daß die Löslichkeitsverhältnisse des Nitronnitrats durch Gegenwart von überschüssigem Nitron stark beeinflußt werden, und daß von dem bei 105° getrockneten Nitronnitrat durch 10 cm³ reines Wasser, das man in Anteilen von je 1 cm³ über den Niederschlag gleichmäßig verteilt und absangte, bei 19° in Lösung gingen 0,73, bzw. 0,77%, bei 0° nur 0,32, bzw. 0,39%. Ließ man je 1 cm³ reines Wasser von 0° je 1, 2, 3 Minuten wirken, so wurde, wieder für 10 cm³,

10) Ber. 38 (1905), 862.

11) Z. angew. Chem. 18 (1905). 495.

ein Lösungsvermögen von 0,69, 0,72, 0,88% festgestellt. Ein mit Nitronnitrat beschickter, bei 105° getrockneter Neubauer-tiegel, dessen Inhalt 10, 50, 10, 30, 10 mal nacheinander mit je 1 cm³ reinem Wasser von 0° an der Saugpumpe gewaschen wurde, erlitt einen aufeinanderfolgenden Gewichtsverlust von 0,51, 2,23, 0,52, 0,97, 0,43%, büßte also im ganzen unter der Einwirkung von 110 cm³ Wasser von 0° an Gewicht 4,66% ein. Daß es sich bei diesen Versuchen allen nicht um Löslichkeitsbestimmungen im wahren Sinne des Worts, sondern nur um den Nachweis handelte, daß die zur Wägung gebrachten Niederschläge reines Nitronnitrat darstellten, dessen Löslichkeit in reinem Wasser bei gewichtsanalytischen Bestimmungen keineswegs vernachlässigt werden darf, ist damals schon ausdrücklich betont worden.

F. P. Treadwell¹²⁾ gibt in seinem Lehrbuch die Löslichkeit von Nitronnitrat in „100 cm³ schwach angesäuertem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur“ zu „ca. 0,0099 g“ an. Diese „ungefähr“ ermittelte Zahl ist natürlich durchaus wertlos, umsomehr als Treadwell über den Säuregehalt des Lösungsmittels und über die Temperatur nichts aussagt.

Wenn auch die Vorbedingungen für die titrimetrische Bestimmungsmethode nicht sehr günstig waren, hoffte ich doch, durch Auffindung geeigneter Konzentrationsbedingungen zum Ziele zu kommen. Bucherer hatte ja über die Verallgemeinerung seines Verfahrens folgende Ansichten geäußert: „Die Methode ist, wie eine einfache Rechnung ergibt, in allen Fällen anwendbar, in denen der durch die doppelte Umsetzung entstehende Niederschlag unlöslich oder so schwerlöslich ist, daß selbst bei Konzentrationen von 1:250000 noch ein Niederschlag, bzw. eine Trübung entsteht, was einer Genauigkeit von 0,2% entspricht, falls die Titrationsflüssigkeit (nicht Originallösung) eine Konzentration von 1:500 aufweist. Ist die Konzentration höher, etwa 1:100, so darf die Löslichkeitsgrenze für den Niederschlag bei 1:50000 liegen usw.“

Vier ausgedehnte Versuchsreihen sind durchgearbeitet worden, zwei bei 15°, zwei bei 0° und jedesmal eine unter Ausschluß von Schwefelsäure, die andere in Gegenwart von 10 Tropfen 2n. Schwefelsäure auf 100 cm³ Substanzlösung.

12) „Quantitative Analyse.“ 6. Auflage, S. 379.

Das Endergebnis aller Bemühungen war die Erkenntnis, daß ein auf Bucherers Arbeitsweise beruhendes titrimetrisches Verfahren zur Nitratbestimmung mittels Nitron irgendwelche praktische Bedeutung nicht besitzt und aus den noch mitzuteilenden Gründen auch wohl unter anderen als den hier eingehaltenen Konzentrationsbedingungen nicht erlangen kann. Irgendwelche Beschreibung der Einzelversuche oder eine Zusammenstellung von Analysenresultaten würden nur eine unnötige Belastung der Literatur bedeuten. Ich beschränke mich deshalb auf folgende kurze Angaben.

In allgemeiner Hinsicht wurde ermittelt, daß das Fällungsreagens in der 10%igen Lösung, wie sie in der Gewichtsanalyse verwendet wird, benutzt werden soll; unter Umständen kann man auch bis zu einer Konzentration von 4% heruntergehen. Andererseits verlangt das Wesen der Filtrationsproben eine nicht zu geringe Menge von vorgelegter Flüssigkeit auch bei den endgültigen Titrationen; man wird mit weniger als 100 cm³ einer, die 0,1 bis 0,2 g Salpetersäure entsprechende Quantität der Analysesubstanz enthaltenden Lösung nur in den seltensten Fällen auskommen. Zusatz von Schwefelsäure in oben angegebener Menge und Konzentration begünstigt bei diesen Versuchen, bei denen ja ein Überschuß des Fällungsmittels ausgeschlossen ist, die Abscheidung des Nitronnitrats; man wird zweckmäßig nicht darauf verzichten.

In besonderen Beziehungen wurde festgestellt, daß die erste Forderung der Maßanalyse, schneller und durchaus vollständiger Ablauf der einer titrimetrischen Bestimmung zugrundeliegenden Umsetzung, von der zwischen Nitronazetat- und Nitratlösungen sich abspielenden Reaktion weder bei 15°, noch bei 0° erfüllt wird. Zwar entsteht die Hauptmenge des Niederschlags schnell, aber selbst bei Kühlung mit Eiswasser kristallisieren, auch wenn Substanz- und Reagenslösung die als besonders geeignet erkannten Konzentrationen besitzen, ungefähr 1/2 Stunde lang noch Nadelchen nach. Würde diese Erscheinung allein schon große Bedenken gegen die Einführung der Methode erregen müssen, so kommt noch die schwerwiegende Tatsache hinzu, daß genaue Titrationswerte nicht zu erzielen sind: Der in der Flüssigkeit gelöst bleibende Anteil des Nitronnitrats ist eben doch zu groß, als daß er bei dem titrimetrischen Ver-

fahren nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein würde. Auf Grund berechneter Daten durchgeführte Versuche lehrten, daß sich die beanspruchten Mengen der Nitronazetatlösungen und bei Umkehr der Reaktion die erforderlichen Quantitäten der Nitratlösungen nicht exakter als allerbestenfalls auf ungefähr $\pm 0,1 \text{ cm}^3$ abgrenzen lassen. Da aber $0,1 \text{ cm}^3$ der 4%igen Nitronazetatlösung 0,8 mg Salpetersäure und $0,1 \text{ cm}^3$ der 10%igen Reagensflüssigkeit 20 mg Salpetersäure anzeigen, so sind von vornherein Fehlergebnisse zu erwarten, wie sie sich aus der folgenden Tabelle ergeben:

cm^3 4 % ige Lösung:	9,9	10,0	10,1	19,9	20,0	20,1
g HNO_3 :	0,0799	0,0807	0,0815	0,1607	0,1615	0,1623
Differenz in %:		1,0	1,0		0,5	0,5
cm^3 10 % ige Lösung:	4,9	5,0	5,1	9,9	10,0	10,1
g HNO_3 :	0,0989	0,1009	0,1029	0,1998	0,2018	0,2038
Differenz in %:		2,0	2,0		1,0	1,0

Die Differenzen sind von einer bei gewichtsanalytisch mit Hilfe von Nitron durchgeführten Bestimmungen nicht gekannten Größenordnung. Damit ist das Schicksal des titrimetrischen Verfahrens besiegelt.

Die nicht ganz so erwarteten Ergebnisse der soeben beschriebenen Versuche haben mich veranlaßt, nun auch die Löslichkeit von Nitronnitrat in reinem Wasser feststellen zu lassen. Herr Dr.-Ing. Felix Schweigardt hat diese Aufgabe übernommen, die Löslichkeitsbestimmungen auch noch auf einige andere, in analytischer Beziehung wichtigere Salze des Diphenylendanilo-dihydro-triazols ausgedehnt und sich bemüht, mit größter Genauigkeit zu arbeiten.

Gewogen wurde unter Verwendung eines geeichten Gewichtssatzes nach der Schwingungsmethode. Das Wasser wurde nach den für Leitfähigkeitsmessungen üblichen Methoden destilliert, durch Quarkühler kondensiert und in ausgekochten, für diese Zwecke schon seit Jahren benutzten Richardskolben aufgefangen. Die für die Löslichkeitsbestimmungen verwendeten Glasgefäße und Rührer waren mit strömendem Wasserdampf ausgiebig behandelt. Bei der Konstruktion der Apparatur wurde Vorsorge getroffen, daß von der Rührvorrichtung mit der Zeit etwa abgeriebenes Glaspulver nicht in die Flüssigkeit gelangen

und fehlerhafte Ergebnisse zeitigen konnte. Zur Probeentnahme dienten geeichte, mit Filtriervorrichtung versehene und auf die Temperatur des Thermostaten gebrachte Pipetten. Die klaren Lösungen wurden in gewogene Platinschalen abgelassen, die, nachdem das Lösungsmittel unter allen notwendigen Vorsichtsmaßregeln auf dem Wasserbade verdampft worden war, mit den Rückständen im elektrisch geheizten Heraeus-Trockenschrank bei 105° zur Gewichtskonstanz gebracht wurden. Nach der letzten Wägung wurde die organische Substanz durch Erhitzen sorgsam verflüchtigt und das Gewicht der Schalen kontrolliert.

Die Bestimmungen sind mit sehr reinen Verbindungen in zweierlei Weise ausgeführt worden. Einmal wurde Wasser bei bestimmter Temperatur mit einem Überschuß der Substanz gerührt. Zum andern wurden bei erheblich höherer Temperatur gesättigte Lösungen des Salzes bereitet, in den Thermostaten gebracht, dort unter Rühren durch einen Keim zur Abscheidung von Bodenkörper gezwungen und bis zur Annahme der Temperatur des Thermostaten und bis zur Einstellung des Gleichgewichts in dauernder Bewegung belassen.

Mit Präparaten, die, nach den bekannten Vorschriften hergestellt und umkristallisiert, den Schmelzpunkten nach denselben hohen Reinheitsgrad wie die von Busch bereiteten Verbindungen besaßen, sind zunächst bei 20° die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Löslichkeiten festgestellt worden.

Salz:	Zahl der Versuche:	100,0 cm ³ der bei 20° gesättigten Lösung enthalten im Mittel g:	Salz:	Zahl der Versuche:	100,0 cm ³ der bei 20° gesättigten Lösung enthalten im Mittel g:
-------	--------------------	---	-------	--------------------	---

Perchlorat	6	0,0137	Rhodanid	5	0,0545
Nitrat	8	0,0373	Chlorat	5	0,1020
Jodid	8	0,0433	Bromat	4	0,8505

Nach diesen Ergebnissen erweist sich somit Nitronperchlorat als in Wasser von 20° am schwersten löslich. Es kann nicht gelegnet werden, daß die Löslichkeit des Nitrats größer gefunden wurde, als man wohl vermutet hätte.

Weiter ist der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Nitronperchlorat, -nitrat und -jodid mit den in den 3 folgenden Tabellen zusammengestellten Ergebnissen festgestellt worden.

1. Nitronperchlorat.

t°:	Zahl der Versuche:	100,0 cm ³ der gesättigten Lösung enthalten im Mittel g:	t°:	Zahl der Versuche:	100,0 cm ³ der gesättigten Lösung enthalten im Mittel g:
0	4	0,0060	40	4	0,0318
10	5	0,0085	50	4	0,0460
20	7	0,0137	60	4	0,0682
30	4	0,0215	70	3	0,0980

2. Nitronnitrat.

t°:	Zahl der Versuche:	100,0 cm ³ der gesättigten Lösung enthalten im Mittel g:	t°:	Zahl der Versuche:	100,0 cm ³ der gesättigten Lösung enthalten im Mittel g:
0	4	0,0143	40	4	0,0795
4	3	0,0173	50	4	0,1110
10	4	0,0228	60	4	0,1580
20	8	0,0373	70	3	0,2363
30	4	0,0560	80	3	0,3387

3. Nitronjodid.

t°:	Zahl der Versuche:	100,0 cm ³ der gesättigten Lösung enthalten im Mittel g:	t°:	Zahl der Versuche:	100,0 cm ³ der gesättigten Lösung enthalten im Mittel g:
0	4	0,0223	40	4	0,0867
10	4	0,0295	50	4	0,1190
20	8	0,0433	60	4	0,1680
30	4	0,0613	70	4	0,2482

Die Löslichkeit der 3 untersuchten Salze in Wasser wird also durch steigende Temperatur zunächst nicht übermäßig, bald aber in sehr bedeutendem Maße erhöht.

Mit den Sulfatbestimmungen nach Bucherer hat sich wieder Herr Dr.-Ing. Hermann Rall beschäftigt.

Unter peinlichst genauer Einhaltung der von Bucherer und von Trautz gegebenen Vorschriften, auf die ich verweise, wurde mit 2 gewichtsanalytisch eingestellten Bariumchloridlösungen gearbeitet, von denen Lösung A 1,033n, Lösung B 0,1n war. Infolge der Schwerlöslichkeit des Bariumsulfats ist der Endpunkt der Umsetzung unschwer so genau zu beobachten, daß der Verbrauch an Maßflüssigkeit auf 0,01 cm³ abgegrenzt werden kann.

Es genügt, wenn ich aus einer größeren Anzahl von Sulfat- und von Bariumbestimmungen folgende anführe:

1. Sulfatbestimmungen.

Analysen- substanz:	100,0 cm ³ Lösung enthalten		Für 10,0 cm ³ Lösung im Mittel		% SO ₄		
	g Sub- stanz:	g SO ₄ :	Verbrauch an Lösung B:	Gehalt an g SO ₄ :	Gefunden:		
					Be- rech- net:	nach Buche- rer:	durch Ge- wichts- analyse:
Natriumsulfat	1,6060	0,4786	9,91	0,04760	29,81	29,65	29,79
Ammonium- sulfat	1,4170	1,0300	21,43	0,1029	72,69	72,61	72,56
Ammonium- + Aluminium- sulfat	0,9432	0,3996	8,34	0,04006	42,36	42,47	42,32

2. Bariumbestimmungen.

cm ³ Lö- sung A:	Entsprechend cm ³ n. BaCl ₂ :	Verbraucht cm ³ n. Schwefelsäure im Mittel:	cm ³ Lö- sung B:	Verbraucht cm ³ 0,1 n. Schwefel- säure im Mittel:
2,50	2,58	2,57	5,00	5,01
5,50	5,68	5,66	8,00	8,02
8,50	8,78	8,76	10,00	10,02

Nach den mit durchweg zufriedenstellenden Ergebnissen beendeten Rallschen Versuchen sind solche Analysen in meinem Laboratorium auch als Übungsaufgaben gegeben und von Studierenden nach kurzer Übung erfolgreich bearbeitet worden. Ich stimme durchaus mit Bruhns dahin überein, daß

Bucherers Sulfatbestimmungsmethode in technischen Betrieben da Verwendung finden kann, wo für die Fabriküberwachung die Abstufung nach ganzen cm^3 der Bariumchloridlösung genügt. Ob sie sich aber sonst, und namentlich in wissenschaftlichen Laboratorien neben Raschigs Verfahren einbürgern wird, erscheint mir fraglich. Denn wer einmal gelernt hat, die Benzidinmethode zu beherrschen, der führt, ganz wie Raschig vorausgesagt hat, außer in den wenigen Fällen, in denen sich die Benzidinfällung verbietet, sicher niemals mehr andere Sulfatbestimmungen aus.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen sind durch Mittel ermöglicht worden, die Herr Bürgermeister Dr. Klein in dankenswerter Weise für die Technische Hochschule Stuttgart gesammelt hatte.

Jena, im Juli 1925.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1924-1925

Band/Volume: [56-57](#)

Autor(en)/Author(s): Gutbier Alexander

Artikel/Article: [Zur mafsanalytischen Bestimmung schwerlösliche Verbindungen bildender Stoffe. 37-46](#)