Zur Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelsäure, namentlich in Wassern.

Von

G. Bruhns, Charlottenburg.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Wassern gehört noch immer zu den umständlicheren analytischen Operationen, und sie wird wohl auch aus diesem Grunde in manchen Fällen unterlassen, wo eine Kenntnis des Schwefelsäuregehaltes immerhin von Vorteil wäre.

Es ist daher mein Bestreben gewesen, eine schnelle und bequem ausführbare Methode ausfindig zu machen, welche zugleich recht genaue Resultate liefert. Diese glaube ich nach manchen vergeblichen Bemühungen in der nachfolgend beschriebenen Methode unter Anwendung von Baryumchromat gefunden zu haben, welche ich zur Nachprüfung empfehle.

Einleitend möchte ich über die bisher bekannten Bestimmungsmethoden noch einige Bemerkungen machen.

Die gewichtsanalytische Methode ist ohne Zweifel die genaueste, weil sie durch die Arbeit in saurer Lösung etwaige Störungen durch andere Säuren, deren Baryumsalze in neutraler Flüssigkeit unlöslich sind, ausschliesst. Hinderlich bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ist jedoch die Eigenschaft des Baryumsulfates, andere Salze mit niederzureissen, und es bedarf in der That nach meinen vielfältigen Erfahrungen einer äusserst peinlichen Befolgung der für die richtige Fällung bestehenden, allgemein bekannten Vorschriften, wenn das Baryumsulfat frei von Beimengungen erhalten werden soll. In so fern ist eine wirklich genaue, gewichtsanalytische Schwefelsäurebestimmung im Wasser nicht so leicht auszuführen, namentlich nicht von weniger geübten Händen, als im allgemeinen wohl angenommen werden mag.

Da es ganze Kategorieen von Fällen gibt, in welchen eine wirklich zutreffende, gewichtsanalytische Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelsäure überhaupt nicht oder nur unter zeitraubenden und schwierigen Umständen möglich ist (z. B. die Bestimmung in Zuckerlösungen oder in der Knochenkohle), so bin ich bei der Ausführung zahlreicher derartiger Untersuchungen im Jahre 1897 genötigt gewesen, auf eine Methode zurückzugreifen, welche beruht auf der Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum in salzsaurer Lösung, Filtration (gegebenenfalls unter Zusatz von schwer löslichem Tonerdehydrat) und Ermittlung des Endpunktes der Fällung durch Prüfung des Filtrates mit konzentrierter

Kalialaunlösung und mit konzentrierter Baryumnitratlösung. Diese Methode habe ich, nachdem sie sich namentlich für die fortlaufende Betriebskontrolle, sowie für den Rohzuckereinkauf in Zuckerraffinerieen, als zweckmässig und nützlich erwiesen hatte, im Zentralblatt für die Zuckerindustrie 1899, No. 29 beschrieben.

Auch bei Wasseruntersuchungen ist die Methode, wie sich von selbst versteht, anwendbar, jedoch nur, wenn das Wasser nicht allzu geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, da die vollständige Ausfällung des Baryumsulfates sonst eine zu lange Zeit in Anspruch nimmt, und bei verfrühter Prüfung der Filtrate leicht eine Täuschung, zum mindesten aber eine Unsicherheit über den Endpunkt der Ausfällung entsteht, weil häufig eine ganze Anzahl verschieden zusammengesetzter Filtrate beide Überschussreaktionen liefert, also sowohl Baryum als Schwefelsäure enthält, was sich eben durch die langsame Ausscheidung sehr kleiner Mengen von Baryumsulfat erklärt. Bei grösserem Schwefelsäuregehalt dagegen bildet sich schnell ein genügender Niederschlag, welcher die weitere Kristallisation anregend beeinflusst und somit die baldige und vollständige Ausscheidung des Baryumsulfates bewirkt.

Die langsame Ausscheidung bei sehr geringen Mengen bildet übrigens auch bei der gewichtsanalytischen Methode ein recht unangenehmes Hindernis, um so mehr, da sie durch Erwärmen und Ansäuern noch verstärkt wird, so dass man entweder die Fällungszeit sehr lange ausdehnen muss oder (was aus Ungeduld häufig geschehen mag!) gleich zu Anfang eine überschüssige Menge von Chlorbaryum zusetzt, wodurch dann die oben erwähnte, fehlerhafte Fällung entsteht.

Ferner sind seit langer Zeit zwei maßanalytische Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure im Wasser bekannt, diejenige von Wildenstein, zuerst beschrieben in dieser Zeitschrift Band 1, Seite 323, und die von Boutron und Boudet, über welche Trommsdorf in dieser Zeitschrift Band 8, Seite 340 referierte. Beide Methoden erfreuen sich nicht grosser Beliebtheit, und zwar deswegen (wie in dem Werk von Kubel-Tiemann, Seite 222, meines Erachtens zutreffend angeführt wird) weil vor der maßanalytischen Bestimmung die Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums aus dem Wasser durch ein lästiges, längeres Kochen entfernt werden müssen.

Die Boutron'sche Methode liefert bei geringem Schwefelsäuregehalte obendrein viel zu niedrige Zahlen, sie teilt ferner ohne Zweifel die bekannten Unregelmäßigkeiten der Härtebestimmungsmethoden

mittels Seifenlösungen und kann daher nur für ungefähre Ermittlungen in Betracht kommen; für solche mag sie verhältnismässig bequem sein. Da es sich für mich um eine zuverlässige und genaue Methode handelte, so schied ich sie von vornherein aus und befasste mich nur mit der Prüfung der Wildenstein'schen Methode.

Bei dieser kann nun zunächst der Übelstand, das Wasser vorher zur Zersetzung der Bikarbonate längere Zeit kochen zu müssen, durch genaue Neutralisation mit einer starken Säure umgangen werden. Man braucht hierbei anscheinend nicht den von Kubel-Tiemann (a. a. O., Seite 223) vorgeschriebenen umständlichen Weg zu beschreiten, sondern kann die Neutralisation in Gegenwart von Methylorange mit Salzsäure oder Salpetersäure vornehmen, und wenn man sich hierzu titrierter Säure¹⁾ bedient, so hat dieses Verfahren zugleich den Vorteil, dass man nebenbei die »Alkalität« des Wassers erfährt, nämlich seine Neutralisationskraft gegenüber starken Säuren, eine analytische Zahl, die,

1) Auch mit Oxalsäure, die wegen der Herstellung genauer titrierter Lösungen durch einfache Abwägung grossen Vorteil gewährt, lässt sich in Gegenwart von Methylorange scharf titrieren, wenn man einen kleinen Kunstgriff anwendet, den ich bei dieser Gelegenheit anführen möchte, weil er noch nicht allgemein bekannt zu sein scheint. Die Oxalsäure gibt mit Methylorange in Gegenwart von Alkali keinen scharfen Farbumschlag, weil sie bekanntlich mit den Alkalien ausser den neutralen Salzen auch saure Salze bildet, die den Farbstoff nur schwach röten. Dieser Übelstand hört sofort auf, wenn die Oxalsäure gezwungen ist, sich mit einer Base zu verbinden, mit welcher sie kein saures Salz zu bilden vermag. So kann man z. B. alkalifreies Kalkwasser oder Barytlösung vollkommen scharf mit Oxalsäure und Methylorange titrieren. Bei Gegenwart von Alkalien gelingt dies nun ebenfalls, wenn durch einen Zusatz völlig neutraler Chlorkalziumlösung die hinzuffliessende Oxalsäure sofort zur Bildung von Kalziumoxalat verbraucht wird. So lange Chlorkalzium im Überschusse vorhanden ist, wird an Stelle der Oxalsäure die gleichwertige Menge Salzsäure frei, welche natürlich die genaueste Erkennung der Endreaktion ermöglicht. Auch Boraxlösung (die mit Methylorange als Indikator eine noch schärfere Endreaktion als Natriumkarbonat liefert, weil die hierbei frei werdende Menge Borsäure absolut keinen, Kohlensäure aber immerhin einen kleinen, in verdünnteren Lösungen deutlich erkennbaren Einfluss auf den Farbstoff ausübt) kann unter Zusatz von Chlorkalzium mit Oxalsäure und Methylorange scharf titriert werden, hierbei muss jedoch die Chlorkalziumlösung erst zugesetzt werden, nachdem nahezu die ganze erforderliche Oxalsäuremenge schon zu der Boraxlösung hinzugeflossen ist, damit die Ausscheidung von borsaurem Kalk vermieden wird, welcher von Oxalsäure nur langsam wieder vollständig zersetzt wird, oder man muss mit der Boraxlösung in die mit überschüssigem Chlorkalzium versetzte Oxalsäurelösung hinein titrieren.

bisher von der Wissenschaft unberücksichtigt gelassen, in der Praxis häufig eine grosse Bedeutung gewinnt. Die bei der Neutralisation frei werdende Kohlensäure übt eine Wirkung auf die überschüssige Chromatlösung (welche sie durch Bildung von Bichromat dunkler zu färben vermag) nicht mehr aus, wenn sie durch Kochen vollständig vertrieben wird, und dies geschieht nach dem Zusatz der Chlorbaryumlösung ohnehin.

Die kolorimetrische Bestimmung des Überschusses von Kaliumchromat leidet aber an verschiedenen Übelständen. Da stark verdünnte Chromatlösungen bei Lampenlicht fast ungefärbt erscheinen und feine Unterschiede in der Färbung ganz verschwinden, so ist man, falls bei künstlicher Beleuchtung gearbeitet werden muss, zur Anwendung eines besonderen Hilfsmittels gezwungen, um die kolorimetrische Probe überhaupt durchführen zu können. Ich wandelte zu diesem Zwecke die Chromatfärbung durch Zusatz von Jodkalium und Salzsäure in eine Jodfärbung um, welche weit intensiver und kräftiger abgestuft ist.

Bei der Jodfärbung treten aber wieder neue Unannehmlichkeiten auf. Die volle Färbung entwickelt sich erst im Laufe einer halben Stunde, und die Herstellung der Vergleichsflüssigkeit dauert somit sehr lange, wenn man diese ebenfalls aus Chromatlösung mit Jodkalium und Salzsäure erzeugen will, da man nach Zusatz jedes Tropfens mindestens eine Viertelstunde warten muss. Daher tut man besser, die Vergleichsflüssigkeit durch Einwirkung titrierter Permanganatlösung auf Jodkalium und Salzsäure herzustellen, wobei die Reaktion schnell verläuft, oder durch Zusatz titrierter Jodlösung zu destilliertem Wasser, bis der richtige Farbenton erreicht ist.

Schliesslich bleibt noch der Ausweg übrig, das überschüssige Kaliumchromat überhaupt nicht kolorimetrisch zu bestimmen, sondern nach der Zersetzung mit Jodkalium und Salzsäure die entsprechende Jodmenge mit Natriumthiosulfat zu titrieren. Hierbei geniesst man den Vorteil, dass man bezüglich des Überschusses von Chromat nicht so ängstlich zu arbeiten braucht, wie bei der ursprünglichen Wildenstein'schen Methode (was nämlich ebenso, wie oben bemerkt, bei künstlicher Beleuchtung grosse Schwierigkeiten bietet), denn ein grösserer Überschuss ist dann eben so leicht zurückzutitrieren, wie ein geringerer. Auch bei schwachem Farbensinn des Analytikers oder bei gefärbten Wassern bietet dieser Ausweg viel grössere Sicherheit.

In solcher Abänderung habe ich die Wildenstein'sche Methode längere Zeit für Wasseruntersuchungen benutzt, wiewohl die Anwendung von Thiosulfatlösung und namentlich deren Unbeständigkeit bei längerer Aufbewahrung eine neue Umständlichkeit hinzubringt.

Ich konnte jedoch ein Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der Methode nicht unterdrücken, wenn man sie genau so ausführt, wie in dem Werke von Tiemann-Gärtner (5. Aufl., Seite 219) vorgeschrieben wird. Dieser Punkt betrifft den sofortigen Zusatz eines Überschusses von Chlorbaryum, weil hierdurch, gleichwie bei nicht genügend sorgfältiger gewichtsanalytischer Bestimmung, die Mitfällung von Chlorbaryum veranlasst wird, und zwar hier in um so stärkerem Grade, als die Fällung in neutraler Lösung geschieht.

Diese Ausführungsart kann nach allen anderweitigen Erfahrungen nicht richtig sein, und besonders angestellte Versuche zeigten denn auch, dass die erhaltenen Zahlen zu hoch ausfallen. Es mag aber zur Rechtfertigung Wildenstein's hier angeführt werden, dass die jetzt übliche Ausführung nicht seinen ursprünglichen Angaben (l. c.) entspricht. Er wollte eine Methode für technische Zwecke geben, welche gestattet, den Schwefelsäuregehalt von Sulfaten und dergleichen schnell zu bestimmen, wenn auch nur annähernd, und seine Belegzahlen bieten dementsprechend auch nur ein bescheidenes Maß von erreichter Genauigkeit, obwohl er den oben gerügten Fehler vermeidet und die Chlorbaryumlösung allmählich hinzufügt, bis ein möglichst gering zu haltender Überschuss vorhanden ist. Wer diese Methode in mangelhafter Form auf die Wasseranalyse übertragen hat, konnte ich bisher nicht ermitteln. Jedenfalls steht fest, dass man gezwungen ist, um richtige Resultate zu erhalten, die Chlorbaryumlösung allmählich zu dem Wasser fließen zu lassen und namentlich nach der ersten Zugabe so lange zu warten, bis eine Trübung von Baryumsulfat sich gebildet hat. Da dies bei geringen Mengen sehr lange dauert, so entsteht ein erheblicher Zeitverlust; auch kann man nicht leicht erkennen, wann die Fällung beendet ist.

Führt man die Wildenstein'sche Methode auf diese Weise aus, so gibt sie allerdings richtige Resultate, aber die Arbeit ist dadurch zu einer zeitraubenden und komplizierten geworden. Bei ganz geringen Mengen von Schwefelsäure (weniger als 2 bis 3 Teile in 100 000 Teilen) wird ausserdem mit Recht (siehe Tiemann-Gärtner, S. 220) die vorherige Eindampfung auf die Hälfte bis ein Drittel des ursprünglichen Volumens empfohlen.

Nach allem vorstehenden erschien es wohl gerechtfertigt, sich nach einer einfacheren Methode, insbesondere für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Schwefelsäure umzusehen, die scharfe und zuverlässige Zahlen zu liefern im Stande ist.

Da die Jodtitrierung bei der oben angegebenen Abänderung der Wildenstein'schen Methode sich als eine sehr zweckmäßige Form für die Bestimmung geringer Mengen von Chromsäure erwiesen hatte, so war es mein Bestreben, aus dieser indirekten Titrierung eine direkte zu machen, indem ich die im Wasser enthaltene Schwefelsäure durch Umsetzung mit Baryumchromat in eine gleichwertige Menge Chromsäure umzuwandeln suchte. Die Hoffnung, dass der chromsaure Baryt sich mit schwefelsauren Salzen in stark verdünnten Lösungen zu Baryumsulfat und gelösten Chromaten umsetzen würde, schlug jedoch gänzlich fehl; es tritt selbst bei längerer Digestion in der Kälte keine gelbe Färbung der durch Bikarbonate alkalischen Wasser ein.

Beim Kochen ändert sich die Sachlage, und zwar wohl nicht durch die blosse Temperaturerhöhung, denn das Baryumchromat ist in heissem Wasser kaum löslicher als in kaltem, sondern durch den Einfluss der aus der Zersetzung der Bikarbonate frei werdenden Kohlensäure. Die Lösung färbt sich gelb und bleibt es auch beim Erkalten, und in der That können sehr kleine Mengen von Schwefelsäure auf diese Weise bequemer als Baryumsulfat gefällt und durch Jodtitrierung der gleichwertigen, in Lösung gegangenen Chromsäure bestimmt werden. Die Resultate sind bei Anbringung einer geringen Korrektur für die Löslichkeit des Baryumchromates durchaus scharf und richtig. Zuweilen treten jedoch bei dieser Art der Fällung Unregelmäßigkeiten auf, deren Ursache ich noch nicht ermitteln konnte, vielleicht liegt sie darin, dass bei vollständiger Austreibung der halbgebundenen Kohlensäure die Reaktion mangels eines genügend lösenden Mittels für das Baryumchromat zum Stillstande kommt, denn die Löslichkeit desselben in reinem Wasser ist zu gering, um für die schnelle Beendigung des Prozesses auszureichen. Die Umwandlung des Chromates in Sulfat geht in den gedachten Fällen nur ungefähr zur Hälfte vor sich; dieselbe Erscheinung zeigt sich fast regelmässig, wenn man stärker schwefelsäurehaltige Wasser mit Baryumchromat kocht. Da auch die vorherige Neutralisation des Wassers mit einer Säure hierin keinen Wandel schafft, so habe ich schliesslich, nach vielen Versuchen diese Methode wieder aufgegeben und kann deren Anwendung auch nicht bei sehr kleinen Mengen Schwefelsäure befürworten.

Die Rolle, welche nach meiner obigen Auffassung bei dem Kochen mit Baryumchromat die Kohlensäure der Bikarbonate des Wassers spielt, indem sie zuerst lösend auf das Baryumchromat einwirkt und dadurch die Umsetzung mit den Sulfaten ermöglicht, dann aber durch das fortgesetzte Kochen ausgetrieben wird, wodurch nach Beendigung des Kochens neben dem entstandenen Alkalichromat nicht mehr Baryumchromat in der Flüssigkeit verbleibt, als dessen Löslichkeit in reinem Wasser entspricht, führte mich auf den Gedanken, das Baryumchromat durch eine andere Säure in Lösung zu bringen und es nach vollendeter Umsetzung mit den Sulfaten des Wassers durch Neutralisation der Säure wieder zu fällen.

Dies wurde zuerst mit Essigsäure versucht und gelang vollständig der Erwartung entsprechend. Bei grösseren Mengen von Schwefelsäure muss aber die Flüssigkeit mit dem Baryumchromat und der Essigsäure erhitzt werden, weil sonst die lösende Wirkung der Essigsäure nicht ausreicht. Hierbei liegt nun die Gefahr nahe, dass durch etwaige organische Verunreinigungen des Wassers die Chromsäure reduziert wird, so dass nach der Neutralisation nicht mehr die der Schwefelsäure gleichwertige Menge Chromsäure vorhanden ist, und somit zu wenig Schwefelsäure gefunden wird. Dies trat auch schon bei reineren Wassern in geringem Grade ein, wenn das Kochen übermässig lange fortgesetzt wurde, und konnte, da reine Essigsäure auf Chromsäure nicht reduzierend einwirkt, nur den organischen Substanzen des Wassers zugeschrieben werden. Die Umwandlung muss sich also bei gewöhnlicher oder nicht zu stark erhöhter Temperatur vollziehen, und zu diesem Zwecke kann das Baryumchromat nur mit Hilfe einer starken Säure in Lösung gebracht werden. Als solche kommt wegen der nachfolgenden Jodtitrierung die Salpetersäure nicht in Frage, und es bleibt also nur die Salzsäure übrig.

Zu voller Zufriedenheit fallen die Resultate mit dieser Säure aus, wenn auf folgende Art verfahren wird:

150 cc Wasser werden in einem 200 cc-Kölbchen mit 5 cc einer Aufschlammung von reinem Baryumchromat versetzt. Dann fügt man 1 cc konzentrierte Salzsäure (300 cc rauchende Salzsäure und 200 cc Wasser) hinzu, schwenkt die Mischung um und lässt sie unter wiederholtem Schütteln stehen. Nach einiger Zeit (die merkwürdigerweise bei ganz gleichen Mischungen ziemlich stark wechselt) färbt sich das Gemisch durch Auflösung des Baryumchromates in der Säure tief gelb, und von diesem Zeitpunkt an wartet man noch eine halbe Stunde,

wonach man verdünntes Ammoniak langsam und unter fortwährendem Schütteln bis zur schwachen Übersättigung zugibt. Man kann bei kleineren Mengen Schwefelsäure den Neutralitätspunkt leicht an der eintretenden blassgelben Färbung des Gemisches erkennen, ist dagegen viel lösliches Chromat durch grössere Mengen Schwefelsäure entstanden, so wird dies etwas schwieriger, und man fügt dann besser mit einer Teilpipette so viel Ammoniak hinzu, wie man vorher als gleichwertig mit 1 cc der verwendeten Salzsäure ermittelt hat, sowie noch 1 bis 2 Zehntelkubikzentimeter Überschuss. Darauf wird mit destilliertem Wasser zu 200 cc aufgefüllt, gemischt und durch ein trockenes Filter abgesehen.

Das Baryumchromat entfaltet hierbei recht vorteilhafte Eigenschaften. Es scheidet sich sofort vollständig ab, somit treten im Filtrate keine Nachtrübungen auf, es läuft nicht leicht durch ein mittleres Filterpapier hindurch, und es verhindert auch das gefällte Baryumsulfat, dies zu tun.

Von dem klaren Filtrate werden 100 cc in einem Erlenmeyer-Kolben, noch besser in einer kleinen farblosen Flasche mit Glasstöpsel (um die Verdunstung von Jod vollständig zu verhüten) mit einigen Körnchen Jodkalium und 5 cc der obigen Salzsäure eine halbe Stunde stehen gelassen und dann mit Natriumthiosulfat und Stärke titriert. Verwendet man die auch zur Sauerstoffbestimmung nach Winkler empfehlenswerte $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfatlösung (zirka 12,6 g des Salzes in 1000 cc), welche jedoch für die vorliegende Methode nur den Wirkungswert einer $\frac{1}{30}$ n-Lösung besitzt, so ergibt die Multiplikation der Kubikzentimeter verbrauchter Lösung mit 1,78 die in 100 cc Wasser enthaltenen Milligramme Schwefelsäure.

Da die Thiosulfatlösung nicht titerfest ist, so muss sie etwa alle 14 Tage von neuem mit einer bekannten Menge Jod verglichen werden, die man sich am einfachsten ebenfalls in der kleinen Stöpselflasche aus 10 cc $\frac{1}{10}$ n-Kaliumbichromatlösung (4,908 g $K_2Cr_2O_7$ in 1000 cc) oder 10 cc $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung (mittels $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure eingestellt) mit zirka 0,5 g Jodkalium, 5 cc obiger Salzsäure und zirka 100 cc Wasser bereitet. Wird das durch die angeführten Mengen dieser Lösungen in Freiheit gesetzte Jod nicht von genau 20 cc der Thiosulfatlösung wieder gebunden, so muss eine entsprechende Korrektur der bei der Analyse verbrauchten Menge in Rechnung gestellt werden. Die Thiosulfatlösung ist in einer braunen Flasche oder im Dunkeln aufzubewahren, ausserdem ist gute Verstöpselung zu empfehlen, denn es konnte beobachtet

werden, dass eine solche Lösung zwei Jahre hindurch keine weitere Veränderung erfuhr, als sie gut von Licht und Luft abgeschlossen war.

Das Baryumchromat stellt man am besten selbst her, da das käufliche Produkt anscheinend ausnahmslos verunreinigt ist. Das Salz besitzt nämlich, ebenso wie das Baryumsulfat, die Eigenschaft, andere Salze bei der Fällung mit sich niederzureissen, und zwar ebensowohl Baryumchlorid, als Kaliumchromat, je nachdem bei der Fällung ein Überschuss des einen oder des andern zugegen war. Ein für die Schwefelsäurebestimmung geeignetes Baryumchromat erhält man daher nur bei der Vermischung genau gleichwertiger Mengen von Chromat und Baryumchlorid.

Die Darstellung auf diesem Wege wird dadurch sehr erleichtert, dass Kaliumbichromat und Baryumchlorid in chemisch reinem Zustande leicht käuflich sind. Das Bichromat muss allerdings noch in Kaliumchromat umgewandelt werden, aber auch dies ist mittels Kaliumbikarbonats, welches man chemisch rein kristallisiert erhält, leicht und genau auszuführen.

Man verfährt daher passend derart, dass man 29,45 g Kaliumbichromat zusammen mit 20,00 g Kaliumbikarbonat in etwa 750 cc Wasser löst und zum Sieden erhitzt, bis die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, und nach dem Erkalten dieser Flüssigkeit eine Lösung von 48,86 g kristallisiertem Baryumchlorid in etwa 250 cc Wasser möglichst schnell und gleichmässig damit vermischt. Die angegebenen Salzmengen sind genau abzuwägen, bei der Vermischung dürfen Reste der einen oder anderen Flüssigkeit nicht verbleiben, und die Gefässe sind daher durch mehrfaches Hin- und Hergiessen der Mischung gut auszuspülen. Bei richtiger Ausführung ist die Flüssigkeit nach Senkung des blassgelben Niederschlages völlig farblos und enthält nur Spuren von Baryum und Chromsäure. Da das in Lösung verbliebene Chlorkalium, welches durch die Wechselersetzung entsteht, ohne Einfluss auf die Schwefelsäurebestimmung ist, so kann dessen Auswaschung aus dem Niederschlage unterbleiben. Man lässt das Baryumchromat sich absetzen, giesst die Lösung möglichst vollständig ab und fügt dann Wasser hinzu, bis die Aufschwemmung 500 cc beträgt. Das gefällte Baryumchromat wiegt 50,70 g, somit enthalten die für jede Analyse verwendeten 5 cc des Breies 0,507 g Baryumchromat, dessen Rauminhalt bei einem spezifischen Gewichte von ungefähr 5 nur 0,1 cc beträgt. Man ersieht hieraus, dass die Korrektur für das Volumen des Niederschlages bei

einem Gesamtvolumen von 200 *cc*, zu welchem das zu untersuchende Wasser aufgefüllt wird, nur $\frac{1}{2000}$ betragen würde, mithin vernachlässigt werden kann.

Diese 0,5 *g* Baryumchromat entsprechen ungefähr 160 *mg* SO_3 , man wird also in den Fällen, wo die vorliegende analytische Methode mit Vorteil anzuwenden ist, stets mit 5 *cc* des Breies auskommen.

Da das Baryumchromat in neutralen oder schwach ammoniakalischen Flüssigkeiten nicht völlig unlöslich ist, so empfiehlt es sich, hierfür eine kleine, allerdings nur bei sehr genauen Arbeiten in Betracht kommende Korrektur am Resultate anzubringen, und zwar in Gestalt eines Abzuges von 0,15 *cc* $\frac{1}{30}$ n-Thiosulfatlösung für 100 *cc* titriertes Filtrat.

Ein Beispiel möge nun die ganze Berechnung verdeutlichen: es seien 150 *cc* Wasser mit 5 *cc* Baryumchromatbrei und 1 *cc* Salzsäure sowie dem entsprechenden Ammoniak schliesslich zu 200 *cc* aufgefüllt worden, und 100 *cc* des Filtrates benötigten 6,46 *cc* einer Thiosulfatlösung, von welcher 20,76 *cc* das von 10,00 *cc* $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung frei gemachte Jod zu binden vermochten. Der Divisor für die Umrechnung der Thiosulfatlösung auf $\frac{1}{20}$ (richtiger $\frac{1}{30}$)n-Lösung ist demnach 1,038; obige 6,46 *cc* entsprechen also 6,23 *cc* $\frac{1}{30}$ n-Lösung. Hiervon 0,15 *cc* für die Löslichkeit des Baryumchromates abgezogen, ergibt 6,08 *cc*, und diese entsprechen, wie oben erwähnt, $6,08 \times 1,78 = 10,82$ *mg* SO_3 in 100 *cc* des analysierten Wassers.

Die in Betracht kommenden Formeln und Ableitungen kann ich übergehen, da sie nichts Neues bieten. Auch die Belegzahlen will ich fortlassen und nur bemerken, dass die zu erreichende Genauigkeit bei der grossen Schärfe der Jodtitrierung eine ausserordentliche ist, da der Umsetzungsvorgang sich mit der grössten Gleichmässigkeit und Sicherheit vollzieht.

Unerlässliche Bedingungen zur Erreichung dieser Genauigkeit sind, abgesehen von genauen Maßgefässen, folgende:

1. Die Verwendung von reinem Baryumchromat, welches a) mit destilliertem Wasser allein gekocht und b) mit destilliertem Wasser und 1 *cc* Salzsäure sowie Ammoniak wie bei der Analyse behandelt, Filtrate liefert, von welchen 100 *cc* nur 0,15 *cc* Thiosulfatlösung verbrauchen.

2. Stehenlassen des Analysengemisches unter öfterem Umschütteln, wenigstens eine halbe Stunde lang, auch bei geringen Mengen Schwefelsäure, bei grösseren entsprechend länger. Ist viel Schwefelsäure zugegen,

wovon man sich durch eine qualitative Vorprobe der gewöhnlichen Art überzeugt, so kann wegen der grossen Schärfe des Resultates unbedenklich eine mehrfache Verdünnung des zu prüfenden Wassers vorgenommen werden, um schneller arbeiten zu können.

3. Stehenlassen des mit nicht zu wenig Jodkalium und Salzsäure versetzten Filtrates eine halbe Stunde lang, bevor die Titration vorgenommen wird. Chromsäure setzt bekanntlich nicht sofort, wie Permanganat, sondern nur langsam aus Jodkalium die voll entsprechende Menge Jod in Freiheit, besonders bei starker Verdünnung. Da Thiosulfat auch direkt durch Chromsäure verändert wird, aber in anderer Weise als durch Jod, so darf in der Flüssigkeit Chromsäure nicht mehr vorhanden sein, wenn die Titration beginnt. — Sollte man übertitriert haben, so ist es nicht zulässig, durch Hinzufügen von weiteren Mengen Filtrat, oder von Kaliumbichromat oder Permanganat abermals Jod auszuscheiden oder auch nur zurückzutitrieren, da Chromsäure und Übermangansäure auch auf die nunmehr in der Flüssigkeit enthaltene Tetrathionsäure einwirken. Man kann nur Jod-Jodkaliumlösung oder eine andere wie oben angegeben hergestellte Jodlösung hierzu verwenden. Eine Einwirkung der Salzsäure auf das Thiosulfat ist dagegen nicht zu befürchten, wenn man dafür sorgt, dass die Gefässwandungen durch gutes Abspritzen von etwaigen Resten konzentrierter Salzsäure befreit werden.

4. Verhinderung der Verdunstung von Jod aus der Flüssigkeit durch Anwendung völlig geschlossener Gefässe. Lose Bedeckung derselben während der Wartezeit genügt nicht immer, namentlich bei Verwendung von sehr wenig Jodkalium. Um an diesem Reagens sparen zu können, ohne dass die Genauigkeit darunter leidet, wendet man daher zweckmässig die Stöpselflaschen an. Bei Beginn der Titration wird das etwa dem Stöpsel anhängende, sowie das in Dampfform in der Flasche sich vorfindende Jod durch einige an den Stöpsel gebrachte und von diesem an der Wandung herablaufen gelassene Tropfen Thiosulfatlösung fortgenommen, dann spritzt man den Stöpsel mit wenig Wasser in die Flasche hinein ab und legt ihn beiseite. Ist durch weitere Mengen Thiosulfatlösung die Jodfarbe hellgelb geworden, so fügt man lösliche Stärke hinzu, und kurz vor Beendigung der Reaktion ist es nötig, unter Aufsetzung des Glasstopfens die Flasche zu schütteln, um die letzten Spuren von Joddampf zu binden. So ausgeführt, stimmen die Parallelanalysen stets bis auf höchstens $\frac{2}{100}$ cc überein. Da das durch die

vorliegende Methode gefällte Baryumsulfat nicht Baryumchlorid oder Kaliumchromat, sondern nur Baryumchromat mit sich niederreißt, was für die Richtigkeit des Resultates belanglos ist, so sind die erhaltenen Zahlen den berechneten stets vollständig gleich, wofern nur die Fällung überhaupt vollkommen ist. Die Genauigkeit übertrifft dann noch diejenige der gewichtsanalytischen Bestimmungen, die theoretische Richtigkeit der Fällung aber ist bei dieser Titriermethode viel leichter zu erreichen, so dass man die Ausführung auch weniger geübten Händen anvertrauen kann.

5. Schliesslich versteht es sich, dass die Prüfung des Titors der Thiosulfatlösung rechtzeitig wiederholt werden muss.

Charlottenburg, den 19. Januar 1906.

Über die Fällung des Baryums als Sulfat zur Trennung von Kalzium.

Von

A. Skrabal und P. Artmann.

Die Methode der Fällung des Baryums mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1:300) aus mit etwas Salzsäure versetzter Lösung ist nach R. Fresenius¹⁾ hauptsächlich dann zu empfehlen, »wenn es sich darum handelt, kleine Barytmengen von viel Kalk zu trennen.«

A. Russmann²⁾ erzielte genaue Resultate, wenn er zur Trennung des Baryums von Kalzium ersteres aus stark salzsaurer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällte.

Viel früher wurde von R. Fresenius³⁾ gezeigt, dass das Baryumsulfat in Salzsäure sehr erheblich leichter löslich ist wie in reinem Wasser. F. W. Mar⁴⁾ wies darauf hin, dass ein Überschuss an Schwefelsäure dem Lösungsvermögen der Salzsäure entgegenwirkt, und dass auch in stark salzsaurer Lösung die Fällung des Baryums bei einem hinreichenden Schwefelsäurezusatz eine vollständige ist. Das Verfahren der Fällung aus stark salzsaurer Lösung besitzt ausserdem den Vorteil, dass das Baryumsulfat zwar langsam, aber in einer dichten, rasch sich absetzenden und leicht filtrierbaren Form abgeschieden wird. Die in der Literatur zerstreuten und von einander ausserordentlich ab-

1) Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl. I, 553 (1875).

2) „Über die Trennung von Baryum, Strontium und Kalzium“, Berlin 1887; vergl. diese Zeitschrift **29**, 447.

3) Diese Zeitschrift **9**, 52 (1870).

4) Americ. Journ. of Science [3] **41**, 288 (1891); diese Zeitschrift **32**, 466.