Bei der Bestimmung einer Anzahl schwer zu erkennender Herbarpflanzen durfte ich den Beistand des Herrn Prof. Dr. H. Schenk in Darmstadt erbitten. In historischen Fragen, namentlich in solchen der hessischen Beamten Geschichte, hat mich Herr Pfarrer D. Dr. Diehl in Hirschhorn beraten. Durch Erteilung archivarischer Auskünfte erfuhr meine Arbeit Förderung außer in den im Text und in den Fußnoten benannten Fällen seitens der Herren Beamten der Großh. Hofbibliothek in Darmstadt, und der Großh. Universitätsbibliothek in Jena, des Herrn Archivdirektors Dr. Freiherrn von Schenk zu Schweinsberg und der Herren Pfarrer Aspacher in Prichsenstadt, Griefßhammer in Wettringen (Mittelfranken) und v. Ising in Aydhhausen. Sämtlichen Herren sei auch an dieser Stelle mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung des
chemischen Instituts der Universität Greifswald.

Die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure auf jodometrischem Wege.

Von M. Scholtz.

(Eingegangen den 6. XI. 1905)

Die maßanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure hat sich bisher nicht einzubürgern vermocht, obwohl ein einfaches und genaues Verfahren namentlich dort, wo es sich um die Ausführung einer größeren Zahl von Analysen neben einander handelt, gegenüber dem gewichtsanalytischen eine bedeutende Zeitersparnis bedeuten würde. Während der Chlorgehalt des Wassers innerhalb weniger Minuten auf titrimetrischem Wege bestimmt wird, wird die Bestimmung der Schwefelsäure, wenn sie unerlässlich ist, wie bei der Analyse des Kesselspeisewassers, gewichtsanalytisch ausgeführt. Die Ausfällung der Schwefelsäure durch Barymchlorid und die Bestimmung des im Ueberschuß zugesetzten Baryums durch Fällung als Karbonat, Auflösung des Karbonats in Normalsalzsäure und Rücktitration hat sich keine Freunde erworben, vermutlich weil das quantitative Auswaschen des Niederschlages zeitraubend ist und die Methode demnach gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung kaum noch Vorteile bietet, außerdem berücksichtigt sie aber auch nicht die Umsetzung zwischen Baryumsulfat und Natriumkarbonat. Es sind infolge dessen wiederholt Abänderungen dieser Methode vorgeschlagen worden, so noch in

jüngster Zeit von Blacher und Koerber¹⁾, die aber das quantitative Auswaschen des Niederschlages nicht vermeiden, und auch sonst wenig einfach erscheinen. Auch an Versuchen, das im Ueberschuß zugesetzte Baryum auf andere Weise zu bestimmen, hat es nicht gefehlt. So wurde schon 1862 von Wildenstein²⁾ eine Methode angegeben, die darauf beruht, daß die Schwefelsäure durch eine Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt ausgefällt und der Ueberschuß des Baryums mit Kaliumchromatlösung zurücktitriert wird. Es soll hier Kaliumchromatlösung ebenfalls im Ueberschuß zugegeben und mit der Chlorbaryumlösung bis zur Entfärbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit zurücktitriert werden. Die Entfärbung der wässerigen Lösung dient als Endreaktion. Die Beleganalysen, die Wildenstein angibt, zeigen mit den theoretischen Werten z. T. beträchtliche Differenzen, da er aber die Methode nur für technische Zwecke ausarbeitete, so genügte ihm ihre Genauigkeit. Daß sie keine sehr große sein kann, beruht wohl einmal auf der in Vorschlag gebrachten Art der Erkennung der Endreaktion, sodann aber darauf, daß die theoretischen Grundlagen des Verfahrens nicht einwandfrei sind. Wildenstein ging von der Anschauung aus, daß die Schwefelsäure durch das Baryum zur Abscheidung gelangt, daß die hierauf zugegebene Chromatlösung das überschüssige Baryum ausfällt und mithin die im Ueberschuß zugesetzte Menge des Baryums für den Verbrauch an Chromatlösung bestimmend ist. Diese Auffassung des Vorganges wäre richtig, wenn Kaliumchromat auf das vorher ausgefällte Baryumsulfat ohne Einwirkung wäre, tatsächlich findet aber zwischen Baryumsulfat und Kaliumchromat eine Umsetzung statt. Mischt man gleiche Volumina äquivalenter Lösungen von Kaliumsulfat und Baryumchlorid, so enthält die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit weder Baryum noch Schwefelsäure. Läßt man nun hierzu eine Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt fließen, schüttelt, filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teile des Filtrats das Chromat auf jodometrischem Wege, so stellt sich heraus, daß sich nicht mehr die ganze angegebene Menge des Chromats in Lösung befindet, was der Fall sein müßte, wenn zwischen Baryumsulfat und Kaliumchromat keine Reaktion stattfände. Es hat sich also ein Teil des Baryumsulfats in Baryumchromat verwandelt, während eine entsprechende Menge der Schwefelsäure als Kaliumsulfat in Lösung gegangen ist.

Das neutrale Kaliumchromat reagiert in salzsaurer Lösung mit Jodkalium nach der Gleichung:

¹⁾ Chem.-Ztg. 1905, 722.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 323.

Um nun mit Lösungen zu arbeiten, die der $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung äquivalent sind, stellte ich sowohl aus Kaliumchromat, wie aus Baryumchlorid, wie aus Kaliumsulfat Lösungen her, die je $\frac{1}{80}$ Grammolekel eines dieser Salze im Liter enthalten. Demnach enthielt

die Kaliumchromatlösung 6,4806 g K_2CrO_4 im Liter,
 die Baryumchloridlösung 8,1456 „ $BaCl_2 + 2H_2O$ im Liter,
 die Kaliumsulfatlösung 5,8120 „ K_2SO_4 im Liter.

In ein 100 ccm-Kölbchen wurden 10 ccm der Sulfatlösung und 20 ccm der Barymlösung gegeben und nach dem Umschütteln 20 ccm der Chromatlösung hinzugefügt. Es wurde jetzt zur Marke aufgefüllt, durch ein dichtes Filter filtriert, vom Filtrat 50 ccm abpipettiert und das darin befindliche Chromat jodometrisch bestimmt. Hätte keine Einwirkung des Chromats auf das Baryumsulfat stattgefunden, so hätten zur Titration offenbar 5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden müssen. Es zeigte sich indessen, daß der Verbrauch ein geringerer war, und zwar nahm der Gehalt der Lösung an Chromat mit der Länge der Einwirkung ab. Die folgende Reihe zeigt die fortschreitende Umsetzung zwischen Kaliumchromat und Baryumsulfat. Geschah die Filtration sofort nach dem Zutügen der Chromatlösung und Auffüllen zu 100 ccm, so erforderte die jodometrische Bestimmung des in 50 ccm des Filtrats enthaltenen Chromats 4,85 ccm Thiosulfatl., geschah die Filtration

nach 16 Stunden,	so wurde verbraucht	4,15	„	„
„ 48	„ „ „	3,25	„	„
„ 72	„ „ „	3,2	„	„
„ 144	„ „ „	3,0	„	„

Andererseits wirkt auch Kaliumsulfat auf Baryumchromat ein. Läßt man in ein 100 ccm-Kölbchen je 10 ccm der Kaliumchromat- und der Chlorbaryumlösung fließen, dann nach dem Schütteln 10 ccm der Sulfatlösung, füllt zur Marke auf und filtriert, so sollte das Filtrat, wenn das Sulfat ohne Einwirkung auf das ausgefallene Baryumchromat wäre, gar keine Chromsäure enthalten, hingegen auch hier zeigt sich die mit der Zeit fortschreitende Einwirkung. Es wurden nämlich zur jodometrischen Bestimmung der Chromsäure in 50 ccm des Filtrats verbraucht nach sofortiger Filtration 0,7 ccm Thiosulfatlösung

nach 6 stündiger Einwirkung	1,3	„	„
„ 18	1,6	„	„
„ 72	1,75	„	„
„ 120	2,2	„	„

Offenbar führt die umkehrbare Reaktion

mit der Zeit zu einem Gleichgewicht zwischen den vier Verbindungen, das noch näher zu ermitteln ist.

Nachdem so festgestellt war, daß der Chromatgehalt der Lösung sich nicht in einfacher Weise auf das Sulfat beziehen läßt, war es erforderlich, das Baryumsulfat der Einwirkung des Kaliumchromats zu entziehen, um zu einer genauen Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure zu gelangen.

Es ergab sich hiernach der folgende Weg. Die Lösung des Sulfats wird in einem Maßkolben auf dem Wasserbade erwärmt, die heiße Lösung mit einem bestimmten Volumen der oben beschriebenen Chlorbaryumlösung versetzt, das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad gestellt, nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes, am besten quantitatives Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. Vom Filtrat pipettiert man einen bestimmten Teil ab, versetzt ihn mit einem bestimmten Volumen der obigen Chromatlösung, filtriert wiederum durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem vom Filtrat abpipettierten Teile das Chromat jodometrisch.

Zur Feststellung der Genauigkeit der Bestimmung verfuhr ich in folgender Weise: Eine abgewogene Menge ganz reinen Kaliumsulfats wurde in einem 150 ccm fassenden Maßkolben in etwas Wasser gelöst, erwärmt, mit 50 ccm Baryumlösung versetzt, wie beschrieben behandelt, vom Filtrat 100 ccm abpipettiert, mit 50 ccm Chromatlösung versetzt und filtriert. Vom Filtrat wurden 100 ccm mit 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung und 10 ccm 15%iger Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. 50 ccm Baryumlösung der angewandten Konzentration genügen zur Ausfällung der Schwefelsäure von 0,29 g K_2SO_4 .

Bei beträchtlich geringeren Mengen Kaliumsulfat bediente ich mich eines Maßkolbens von 125 ccm und wandte nun je 25 ccm Baryumlösung und Chromatlösung an, verfuhr aber sonst ebenso.

Wichtig ist es, bei der Filtration die zuerst durch das Filter ablaufenden Tropfen wegzuschütten, da sie infolge der vom Filtrierpapier auf die gelösten Salze ausgeübten Adsorption von geringerer Konzentration sind, wie die Gesamtflüssigkeit. Ein günstiger Umstand für die vorgeschlagene Methode ist es, daß Fehler, die etwa durch Verdunstung während des Filtrierens entstehen könnten, sich bei den beiden Filtrationen entgegenwirken. Uebrigens dauert die Filtration, da ja nicht das Abfiltrieren der ganzen Flüssigkeit abgewartet zu werden braucht, nur 2—3 Minuten. Ein Niederreißen von überschüssigem Chlorbaryum durch das ausfallende Baryumsulfat findet infolge der starken Verdünnung der benutzten Baryumlösung, wie die Analysenresultate zeigen, nicht statt. Da die Erkennung der End-

reaktion bei der Jodometrie an Schärfe von keiner anderen maß-analytischen Methode erreicht wird, so lassen die Bestimmungen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß man zweimal einen bestimmten Teil des ganzen Volumens abpipettiert hat.

1 ccm der angewandten Baryumlösung entspricht 0,0032 g SO_4 . Bedeutet

α = die Anzahl Kubikzentimeter der Sulfatlösung,

β = " " " die jedesmal abpipettiert wurden,

n = " " " Baryumlösung bzw. Chromatlösung, die zugesetzt wurden,

a = die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfatlösung, die bei der Titration verbraucht wurden, so berechnet sich der Gehalt der ursprünglichen Lösung an SO_4 nach folgender Gleichung:

$$g \text{ SO}_4 = \left[n - \frac{\alpha n + n^2 - \frac{a(\alpha + n)^2}{\beta}}{\beta} \right] \cdot 0,0032.$$

Diese Formel vereinfacht sich sehr durch die Einsetzung bestimmter Zahlen. Arbeitet man, wie oben angegeben, mit einem 150 ccm-Kolben unter Anwendung von je 50 ccm Ba- bzw. Chromatlösung, und pipettiert jedesmal 100 ccm ab, so ist $\alpha = 100$, $\beta = 100$, $n = 50$. Dann erhält man:

$$g \text{ SO}_4 = (2,25a - 25) \cdot 0,0032.$$

Bei Anwendung eines 125 ccm-Kolbens, Verwendung von je 25 ccm Ba- und Chromatlösung und Abpipettieren von je 100 ccm des Filtrats ist $\alpha = 100$, $\beta = 100$, $n = 25$. Dann erhält man:

$$g \text{ SO}_4 = (1,5625a - 6,25) \cdot 0,0032.$$

Die Genauigkeit des Resultats hängt natürlich davon ab, daß die drei benutzten Lösungen, die Baryumlösung, die Chromatlösung und die Thiosulfatlösung mit einander übereinstimmen. Am zweckmäßigsten ist es, von dem leicht völlig rein zu erhaltenden Kalium-monochromat auszugehen, den 30. Teil seines Molekulargewichts = 6,4806 g zu einem Liter zu lösen und sowohl die Baryumlösung wie die Thiosulfatlösung hierauf einzustellen. Die Einstellung der Baryumlösung geschieht in folgender Weise: Man läßt in einen 100 ccm-Kölbchen aus der Bürette 20 ccm Baryumlösung und 30 ccm Chromatlösung fließen, füllt zur Marke auf und filtriert, wobei die ersten durch das Filter gehenden Tropfen wiederum wegzuschütten sind. Vom Filtrat pipettiert man 50 ccm ab und bestimmt das darin vorhandene Chromat mit der vorher auf die Chromatlösung eingestellten Thiosulfatlösung. Stimmen die Baryum- und die Chromatlösung mit einander überein, so müßten offenbar 5 ccm Thiosulfatlösung verbraucht werden. Ist das Resultat ein anderes, so läßt sich leicht berechnen, wie die Baryumlösung auf den richtigen Titer zu bringen ist.

Mit den so eingestellten Lösungen wurden die folgenden Analysen ausgeführt. Ich führe die vier letzten einer großen Reihe von Versuchen an.

0,2156 g K_2SO_4 gelöst, mit 50 ccm Ba-Lösung versetzt, auf 150 ccm aufgefüllt, vom Filtrat 100 ccm mit 50 ccm Chromatlösung versetzt, vom Filtrat 100 ccm zur Titration benutzt. Es wurden hierzu verbraucht 27,7 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung. Unter Einsetzung von 27,7 für a in der Formel $g SO_4 = (2,25a - 25) \cdot 0,0032$ wurden gefunden 0,1195 g SO_4 , berechnet 0,1187 g SO_4 .

0,2072 g K_2SO_4 wurden ebenso behandelt. Es wurden verbraucht 26,05 ccm Thiosulfatlösung. Gef. 0,1151 g SO_4 , ber. 0,1142 g SO_4 .

0,1298 g K_2SO_4 wurden im 125 ccm-Kolben gelöst, mit 25 ccm Ba-Lösung versetzt, zur Marke aufgefüllt, vom Filtrat 100 ccm mit 25 ccm Chromatlösung versetzt, vom Filtrat 100 ccm zur Titration benutzt. Es wurden verbraucht 18,3 ccm Thiosulfatlösung. Wird dieser Wert für a in der Formel $g SO_4 = (1,5625a - 6,25) \cdot 0,0032$ eingetragen, so ergibt sich gef. $g SO_4 = 0,0715$, ber. $g SO_4 = 0,0715$.

0,1181 g K_2SO_4 wurden ebenso behandelt. Der Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung betrug 17,4 ccm. Gef. 0,0667 g SO_4 , ber. 0,0650 g SO_4 .

Handelt es sich um die Bestimmung des Sulfatgehalts eines Wassers, so wird es zur Abscheidung der halbgebundenen Kohlensäure gekocht, nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und hiervon 100 ccm zur Bestimmung benutzt. Doch empfiehlt es sich hier, etwas andere Verhältnisse anzuwenden, wie in den oben angeführten Beispielen. Es ist nicht zweckmäßig, einen Maßkolben anzuwenden, dessen Volumen dem des angewandten Wassers + dem der zugesetzten Baryumlösung entspricht, da die Flüssigkeit beim Erwärmen zu hoch im Kolbenhals emporsteigt. Ich erwärmte daher die 100 ccm Wasser in einem 125 ccm-Kolben, gab aber nur 10 ccm Baryumlösung zu, was auch bei sehr sulfatreichen Trinkwässern ausreicht, und füllte nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser zur Marke auf. 100 ccm des Filtrats wurden wiederum in einen 125 ccm-Kolben gebracht, 10 ccm Chromatlösung zugegeben, mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt und vom Filtrat 100 ccm zur Bestimmung benutzt. In der obigen Formel ist dann $\alpha = 115$, $\beta = 100$, $n = 10$. Dann ergibt sich für die Berechnung des Sulfats in 100 ccm Wasser die Gleichung: $g SO_4 = (1,5625a - 2,5) \cdot 0,0032$. Für ein Trinkwasser ergab sich nach diesem Verfahren ein Gehalt von 0,0057 g SO_4 in 100 ccm. Demselben Wasser wurden 0,0291 g $K_2SO_4 = 0,016$ g SO_4 pro 100 ccm zugefügt, so daß der Gehalt an SO_4 jetzt 0,0217 g für 100 ccm betragen müßte. Es wurden bei der Titration 6,1 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, entsprechend 0,0225 g SO_4 in 100 ccm Wasser.