Fall sein. Das fragliche Verfahren beruht nämlich auf durch und durch einfachen und schnell auf einander folgenden Handgriffen. Bei gleichzeitiger Bearbeitung von 7 bis 8 Proben betrug die Zeit, welche von der ersten Behandlung des Trockenrückstandes bis zum Schluss der letzten Titrirung verfloss, im Durchschnitt $1\frac{3}{4}$ Stunden.

Eine gasometrische Methode der Alkalimetrie.

Von

E. Riegler.

Princip: Jodsaure Salze werden durch Hydrazinsulfat in der Weise reducirt, dass anfangs Jod und Stickstoff in Freiheit gesetzt werden:

Andererseits wirkt das im Ueberschuss vorhandene Hydrazinsulfat auf das frei gewordene Jod derart ein, dass sich Jodwasserstoff bildet und ebenfalls Stickstoff frei wird:

Die definitive Zersetzung der jodsauren Salze durch einen Ueberschuss von Hydrazinsulfat wird demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt:

Man kann daher aus dem entwickelten Volumen Stickstoff, welcher in einer Messröhre aufgefangen wird, die entsprechende Menge Jodsäure berechnen.

Es folgt nämlich aus Gleichung 3, dass 1 *mg* Stickstoff entspricht 4,175 *mg* Jodsäure (JO_3H), oder 1 *cc* Stickstoff bei 0° und 760 *mm* Druck entspricht 5,2216 *mg* Jodsäure.¹⁾ Nun kennt man die Menge der verschiedenen Basen, welche sich mit einem Aequivalent Jodsäure verbinden; man kann demnach aus der Jodsäuremenge, welche zur Neutralisation einer gegebenen Basenmenge nothwendig ist, die entsprechende Basenmenge berechnen. Bezeichnen wir das Aequivalentgewicht einer Base mit E, die Menge Jodsäure, welche eine unbekannte Menge x dieser Base neutralisirt, mit P, so hat man:

$$x : E = P : 175,85^2), \text{ demnach: } x = \frac{P}{175,85} \times E \quad (4).$$

¹⁾ 1 *cc* Stickstoff bei 0° und 760 *mm* Druck (argonfrei) habe ich = 1,2507 *mg* berechnet.

²⁾ 175,85 ist das Aequivalent der Jodsäure.

Nehmen wir an, dass das auf 0° und 760 mm Druck reducirte Volumen Stickstoff, welches die Menge P Jodsäure aus Hydrazinsulfat in Freiheit setzt, wäre V_0 , so haben wir:

$$P = V_0 \times 5,2216.$$

Setzt man in der Gleichung (4) an Stelle von P obigen Werth, so ist:

$$x = \frac{V_0 \times 5,2216}{175,85} \times E \text{ oder } x = V_0 \times \frac{5,2216}{175,85} \times E;$$

da aber $\frac{5,2216}{175,85} = 0,0297$ ist, so kann man setzen:

$$x = V_0 \times 0,0297 \times E \quad (5).$$

Das heisst, man findet das Gewicht x der Base, indem man das aufgefangene Volumen Stickstoff auf 0° und 760 mm Druck reducirt, dasselbe mit dem Factor 0,0297 multiplicirt und das so erhaltene Product abermals mit dem Aequivalent der betreffenden Base multiplicirt.

Nun ist es einleuchtend, dass man für die verschiedenen wichtigeren Basen den Ausdruck $E \times 0,0297$ ein für alle Mal berechnen und notiren kann. In diesem Falle ist die Berechnung höchst einfach; man reducirt das aufgefangene Volumen Stickstoff auf 0° und 760 mm Druck und multiplicirt dasselbe mit dem constanten Factor der betreffenden Base.

Ich habe diese Factoren für die wichtigeren Basen zusammengestellt.

Namen der Base	Aequivalent	Factor
Natriumhydroxyd . .	$\text{Na OH} = 40,06$	1,1898
Natriumoxyd	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} = 31,05$	0,9222
Kaliumhydroxyd . . .	$\text{K OH} = 56,16$	1,6679
Kaliumoxyd	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{2} = 47,15$	1,4003
Calciumhydroxyd . . .	$\frac{\text{Ca(OH)}_2}{2} = 37,01$	1,0992
Calciumoxyd	$\frac{\text{Ca O}}{2} = 28,00$	0,8316
Baryumhydroxyd . . .	$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{2} = 85,71$	2,5456
Baryumoxyd	$\frac{\text{Ba O}}{2} = 76,70$	2,2779
Ammoniak	$\text{N H}_3 = 17,04$	0,5061

Die Factoren derjenigen Basen, welche in dieser Tabelle nicht angeführt sind, kann man sehr leicht berechnen; man hat nur das Aequivalentgewicht der betreffenden Base mit dem Factor 0,0297 zu multipliciren.

Der Apparat, welchen ich benutze, ist das bekannte Knop-Wagner'sche Azotometer, dessen Construction und Gebrauch ich als bekannt voraussetze. Die Ausführung ist folgende: Man bringt in ein Kölbchen die Lösung der zu bestimmenden Base in Wasser, deren Volum aber nicht mehr als 20—30 cc betragen darf; dann fügt man 2—3 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und lässt tropfenweise eine 2 procentige Jodsäurelösung¹⁾ einfließen (unter fortwährendem Schütteln des Kölbchens), bis vollständige Entfärbung eintritt.

Die entfärbte Mischung bringt man in die äussere Abtheilung des Entwicklungsgefässes des Azotometers, was mittelst Nachspülens mit etwa 10—15 cc Wasser vollständig zu erreichen ist; in das innere Gefässchen des Entwicklungsapparates gibt man vorsichtig eine Messerspitze (etwa 0,5 g) Krystalle von Hydrazinsulfat.

Das Entwicklungsgefäss wird mit einem passenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen und in das dem Apparate zugehörige Kühlgefäss so tief eingesenkt, dass der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird. Dieses Kühlgefäss, sowie auch der hohe Glascylinder, in welchem sich die beiden communicirenden Büretten befinden, sind mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt.

Durch den Kautschukstopfen, welcher das Entwicklungsgefäss verschliesst, geht eine mit einem Glashahn versehene Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit der graduirten Bürette in Verbindung steht. Der Glashahn wird entfernt, und der untere Meniscus des Wasserspiegels in der getheilten Bürette genau auf den Nullpunkt eingestellt. Nach ungefähr 10 Minuten wird der Glashahn an seiner Stelle fest eingesetzt, und zwar so, dass das Entwicklungsgefäss mit der getheilten Bürette in Verbindung steht.

Man nimmt nun das Entwicklungsgefäss aus dem Kühlgefässe heraus, lässt aus der ungetheilten Bürette etwa 10 cc Wasser ablaufen und schüttelt etwa $\frac{1}{2}$ Minute kräftig durch; man wartet einige

¹⁾ Sie wird dargestellt, indem man 10 g krystallisirte Jodsäure in 500 cc Wasser auflöst und nöthigenfalls (wenn die Lösung etwas trübe ist) filtrirt; diese Lösung ist unbegrenzt lange Zeit haltbar.

Minuten ab, schüttelt wieder $\frac{1}{2}$ Minute und wiederholt dieses Verfahren, bis der anfangs gelb erscheinende Inhalt des Entwicklungsgefäßes endlich farblos wird.

In dem Maasse, in welchem Stickstoff frei wird, steigt das Wasser in der ungetheilten Bürette; man muss demnach durch Oeffnen des seitlichen Hahnes dasselbe in entsprechendem Maasse ablaufen lassen.

Dann stellt man das Entwicklungsgefäß wieder in das Kühlgefäß, wartet 10—15 Minuten und stellt das Wasserniveau in beiden Büretten gleich hoch; gleichzeitig liest man die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Stickstoff, die Temperatur und den Barometerstand ab.¹⁾

Das entwickelte Volumen Stickstoff wird nun auf das Normalvolumen bei 0° und 760 mm Druck reducirt und mit dem Factor der zu bestimmenden Base multiplicirt. Das Product ergibt die Menge dieser Base in Milligrammen. Ich will folgenden Versuch anführen: 30 cc einer Lösung von Natriumhydroxyd, mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mittelst der 2 procentigen Jodsäurelösung genau neutralisirt, entwickelte nach obiger Methode aus Hydrazinsulfat 36,2 cc Stickstoff bei der Temperatur von 15° und 750 mm Druck. Reducirt man dieses Volumen auf 0° und 760 mm Druck; so erhält man 33,2 cc; folglich

$$33,2 \times 1,1898^2) = 39,50 \text{ mg NaOH.}$$

Um die Berechnung noch mehr zu vereinfachen, habe ich die folgende Tabelle ausgearbeitet. Man multiplicirt das entwickelte Volumen Stickstoff mit dem der Versuchstemperatur und dem herrschenden Barometerstande entsprechenden Factor; das Product, multiplicirt mit dem Aequivalent der betreffenden Base, ergibt das Gewicht derselben in Milligrammen, da bei der Berechnung der in der Tabelle angeführten Factoren die Reduction des Barometerstandes auf 0°, die Tension des Wasserdampfes, wie auch der Factor 0,0297 berücksichtigt wurde.

Vor dem Entnehmen der Factoren aus der Tabelle werden sowohl Barometerstand als auch Temperatur abgerundet, das heisst, Werthe unter $\frac{1}{2}$ Einheit werden vernachlässigt, solche über $\frac{1}{2}$ Einheit für eine ganze Einheit genommen.

¹⁾ Der direct abgelesene Barometerstand wird auf 0° reducirt, indem man bei der Temperatur von 10—12° 1 mm, bei 13—19° 2 mm und bei 20—25° 3 mm davon abzieht.

²⁾ Der constante Factor für NaOH.

Bar. mm	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240
730	0,02647	0,02634	0,02622	0,02609	0,02596	0,02583	0,02570	0,02556	0,02543	0,02529
731	02651	02637	02625	02610	02600	02587	02574	02560	02546	02532
732	02654	02640	02629	02613	02604	02590	02577	02563	02550	02536
733	02658	02644	02632	02617	02608	02594	02580	02566	02553	02540
734	02661	02647	02636	02620	02611	02597	02584	02570	02557	02543
735	02665	02650	02639	02624	02615	02600	02587	02573	02560	02546
736	02668	02654	02643	02627	02618	02604	02591	02576	02564	02550
737	02671	02658	02646	02630	02622	02607	02594	02580	02568	02553
738	02675	02661	02649	02634	02626	02611	02597	02584	02571	02557
739	02678	02667	02653	02639	02630	02615	02601	02588	02575	02560
740	02684	02671	02658	02644	02633	02618	02605	02592	02578	02564
741	02687	02674	02661	02647	02637	02622	02608	02596	02582	02567
742	02691	02678	02665	02650	02641	02625	02612	02600	02585	02570
743	02694	02681	02668	02654	02644	02630	02615	02603	02588	02574
744	02698	02684	02673	02658	02647	02634	02619	02606	02592	02578
745	02701	02688	02676	02661	02651	02637	02622	02609	02595	02582
746	02705	02691	02680	02664	02655	02640	02626	02613	02598	02585
747	02708	02695	02683	02668	02657	02644	02629	02617	02602	02588
748	02711	02698	02687	02671	02661	02647	02632	02620	02606	02591
749	02716	02704	02690	02676	02665	02651	02636	02624	02610	02595
750	02721	02708	02695	02681	02669	02655	02642	02628	02614	02601
751	02724	02711	02698	02684	02672	02658	02645	02632	02618	02605
752	02728	02714	02702	02687	02676	02662	02649	02636	02621	02608
753	02732	02718	02705	02690	02680	02665	02652	02640	02625	02612
754	02735	02721	02708	02694	02683	02668	02656	02643	02628	02615
755	02739	02724	02712	02697	02687	02672	02660	02646	02632	02619
756	02742	02728	02716	02701	02690	02674	02663	02650	02636	02623
757	02745	02732	02720	02704	02694	02680	02667	02653	02640	02627
758	02749	02735	02723	02708	02697	02683	02670	02657	02643	02630
759	02754	02739	02726	02712	02700	02686	02674	02660	02647	02634
760	02758	02744	02730	02717	02704	02690	02678	02664	02650	02637
761	02761	02748	02734	02721	02708	02694	02682	02668	02654	02640
762	02765	02751	02738	02724	02712	02698	02685	02672	02657	02644
763	02768	02755	02741	02728	02715	02702	02688	02675	02660	02648
764	02772	02758	02744	02731	02718	02705	02692	02678	02664	02651
765	02776	02762	02748	02734	02722	02708	02696	02682	02667	02654
766	02779	02765	02752	02738	02726	02712	02700	02686	02670	02657
767	02783	02769	02756	02742	02730	02716	02703	02690	02674	02660
768	02786	02772	02760	02745	02733	02720	02706	02693	02677	02664
769	02789	02776	02764	02748	02737	02720	02710	02696	02680	02667
770	02793	02779	02780	02752	02740	02726	02714	02700	02685	02670

Obiger Versuch zum Beispiel ergab 36,2 cc Stickstoff bei 15° und 750 mm Druck; aus der Tabelle entnimmt man den Factor 0,02721; derselbe, multiplicirt mit 36,2, ergibt 0,985, und dieses Product, multiplicirt mit dem Aequivalentgewicht von NaOH = 40,06, gibt 39,5 mg.

Sollte das Aequivalentgewicht einer zu bestimmenden Base nicht bekannt sein, so braucht man nur eine genau abgewogene Menge derselben unter Zuhülfenahme eines entsprechenden Indicators mit unserer Jodsäurelösung genau zu neutralisiren, die neutralisirte Lösung nach obigem Verfahren mit Hydrazinsulfat zu behandeln und den frei gewordenen Stickstoff aufzufangen und zu messen. Berechnet man nun das Gewicht dieser Base, welches dem Volumen von 33,68 cc¹⁾ (reducirt auf 0° und 760 mm Druck) entspricht, so stellt dasselbe das Aequivalent derselben dar.

Zur Prüfung dieser Methode habe ich mehrere Bestimmungen mit Lösungen verschiedener Basen, deren Gehalt nach bekannten Methoden ermittelt wurde, vorgenommen und in folgender Tabelle zusammengestellt. Wie daraus zu ersehen ist, sind die Resultate sehr gute.

Natur der Base	Angewandte Menge mg	Entwickeltes Volumen Stickstoff	Temperatur o C.	Barometer- stand mm	Volumen Stickstoff auf 0° und 760 mm red.	Berechnete Menge Base mg	Factor der Base	Differenz mg
Na OH	21,2	20,4	24	752	18,01	21,4	1,1898	0,2
" "	42,4	40,2	24	752	35,49	42,2	1,1898	0,2
" "	4,2	4,0	23	748	3,53	4,2	1,1898	0,2
Ca O	6,05	8,3	25	748	7,20	6,00	0,8316	0,05
" "	12,11	17,0	25	748	14,78	12,20	0,8316	0,09
" "	30,27	41,8	24	748	36,50	30,30	0,8316	0,03
Ba (OH) ₂	22,50	10	24	752	8,88	22,60	2,5456	0,1
NH ₃ ²⁾	13,7	30,6	24	752	26,90	13,61	0,5061	0,09
K OH	37,30	25,4	24	752	22,33	37,24	1,6679	0,06
NH ₃	22,92	99,6	18	757	45,27	22,91	0,5061	0,01
NH ₃	2,26	5,0	19	757	4,54	2,29	0,5061	0,03

1) 33,68 ist die Anzahl der Cubikcentimeter Stickstoff (bei 0° und 760 mm Druck), welche ein Aequivalent Jodsäure, ausgedrückt in Milligrammen = 175,85, aus Hydrazinsulfat frei macht.

2) Als Indicator verwendete ich das von mir dargestellte Guajakol-Diazonitränilin.

Zu beachten ist nur, dass die Menge der Base, welche nach dieser Methode zu einer Bestimmung genommen werden soll, nicht mehr als 12 cc von der 2 procentigen Jodsäurelösung zu neutralisiren vermag, weil sonst der Stickstoff, welcher aus Hydrazinsulfat frei gemacht wurde, das Fassungsvermögen der Bürette des Apparates übersteigen würde. Es ist demnach vortheilhaft, die 2 procentige Jodsäurelösung aus einer getheilten Bürette in die zu bestimmende Base einfliessen zu lassen. Sollten zur Neutralisation mehr als 12 cc von der 2 procentigen Jodsäurelösung nothwendig sein, so muss man eine kleinere Menge von der betreffenden Base zu einer Bestimmung nehmen.

Als Indicator ist in den meisten Fällen Phenolphthalein angewendet worden; für Ammoniaklösungen ist derselbe nicht recht brauchbar. Sehr geeignet ist hierfür aber der von mir dargestellte Indicator¹⁾, ein Guajakol-Diazokörper (Guajakol-Diazonitränilin), welcher in 0,2 procentiger, alkoholischer Lösung verwendet wird; 2—3 Tropfen dieser Lösung genügen, um einer alkalischen Lösung eine rothe Farbe zu ertheilen; der geringste Ueberschuss an Säure bedingt einen raschen und scharfen Umschlag in gelb. Auch für alle anderen Basen ist dieser Indicator äusserst empfindlich.

Diese gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Basen ist eine sehr einfache; sie ist auch rasch auszuführen, sehr empfindlich und hat den grossen Vortheil, dass man zu ihrer Ausführung keine titrirten Lösungen nothwendig hat.

Ueber die Bestimmung des Reductionsvermögens natürlicher Wasser.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Herrn Professor C. v. Than, Budapest.)

Von

L. W. Winkler.

Um die Verunreinigung natürlicher Wasser mit organischen Substanzen zu bestimmen, bedient man sich des Kaliumpermanganates; man stellt nämlich die reducirende Wirkung des natürlichen Wassers entweder auf saure (Kubel's Verfahren) oder auf alkalische Chamäleonlösung (Schulze's Verfahren) fest. Welches dieser Verfahren das

¹⁾ Fritz Glaser: Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, S. 107.