Die chemische Analyse mit Membranfiltern.¹⁾

III. Mitteilung.

Über die Verwendung der Membranfilter in der Titrieranalyse.

Von

Gerhart Jander.

I. Einleitung.

Die Eigentümlichkeiten und Beschaffenheit der Membranfilter²⁾ sind der Grund für die bedeutende und vielfach in Erscheinung tretende Überlegenheit gegenüber den Papierfiltern und Gooch tiegeln bei analytischen, namentlich quantitativ analytischen Arbeiten; sie sind aber auch der Grund dafür, dass in mancher Beziehung die bisher gebräuchlichen Arbeitsmethoden der analytischen Chemie den veränderten Umständen angepasst werden müssen. In einer früheren Abhandlung³⁾ ist nun bereits eingehend dargelegt worden, und zwar hauptsächlich unter Berücksichtigung der gravimetrischen Bestimmungen, in welcher Weise bei Verwendung von Membranfiltern im Gange der quantitativen, chemischen Analyse die analytischen Operationen: das Filtrieren und Auswaschen, die Behandlung der abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschläge bis zur Wägung, das gegebenenfalls notwendige Trocknen der Niederschläge, das Überführen derselben in den Wägebehälter usw. gehandhabt werden müssen, und dass sich hierbei die gleiche Genauigkeit, wie bei sorgfältigen Arbeiten mit Papierfiltern, dagegen eine grössere Sicherheit und ganz beträchtlich verkürzte Analysendauer erzielen lässt.

Seit jener Zeit ist nun weiter über die Frage der chemischen Analyse mit Membranfiltern gearbeitet und es sind mancherlei Erfahrungen gesammelt worden. Sowohl Anfänger als auch weiter vorgeschrittene Praktikanten haben sich mit den Membranfiltern und ihren Arbeitsmethoden in den allermeisten Fällen schnell befreundet, wenn

¹⁾ Diese Ztschrft. 58, 241 ff. (1919); 60, 289 ff. (1921).

²⁾ Zsigmondy u. Bachmann, Ztschrft. f. anorg. Chem. 103, 119 (1918); vergl. diese Ztschrft. 58, 116 (1919).

³⁾ Diese Ztschrft. 58, 241 ff. (1919).

sie erst einmal mit dem Filtermaterial und der Apparatur vertrauter geworden waren. Es ergeben und zeigen sich ja auch bei quantitativen Analysen an so vielen Stellen vorteilhafte Verwendungsmöglichkeiten! Hier möge nun zusammenfassend über einige Fälle berichtet werden, die hauptsächlich eine Verbindung der Membranfiltermethoden mit der Titrieranalyse zum Gegenstand haben.

Doch zunächst sollen noch über die Membranfilter selbst und den Membranfilterapparat einige Sätze vorausgeschickt werden.

II. Über Membranfilter und Filtrierapparate.

1. Über Membranfilter.

Über die Membranfilter ist schon früher verschiedentlich¹⁾ berichtet und auch einiges über die Anforderungen, welche bezüglich einer vorteilhaften Verwendbarkeit in der analytischen Praxis an sie gestellt werden müssen, gesagt worden. An dieser Stelle seien deswegen nur Ergänzungen nachgetragen. Drei Gesichtspunkte hauptsächlich sind es, die für die Auswahl geeigneter Membranfilter von ausschlaggebender Bedeutung sind. Erwünscht ist:

1. Eine möglichst grosse Engporigkeit und damit zusammenhängend die ebenfalls unerlässlich notwendige glatte und glänzende Oberflächenbeschaffenheit der Filter,
2. eine möglichst hohe Filtrationsgeschwindigkeit und
3. eine hinreichende Stabilität und Widerstandsfähigkeit, welche durch eine etwas grössere Dicke der Membranen erlangt wird. Mancherlei notwendige Handhabungen müssen mit den Filtern vorgenommen werden können, ohne dass sie dabei zerreißen oder zerknicken.

Diese drei Anforderungen beeinflussen die Beschaffenheit der Membranfilter aber in ganz verschiedener Weise. Soll ein Filter eine bestimmte grosse Engporigkeit und damit verbunden auch eine schöne, emailleähnlich glänzende Oberfläche haben, so wird eine hohe Filtrationsgeschwindigkeit nur erreicht, wenn die Membran sehr dünn hergestellt wird. Dadurch jedoch nimmt die Widerstandsfähigkeit und der Halt der Filter in sich ab. Bei grösserer Filterdicke aber wiederum lässt sich eine hohe Filtrationsgeschwindigkeit nur auf Kosten der Engporigkeit und Glätte der Oberfläche erreichen usw. Man ersieht daraus, dass

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 103, 119 (1918), vergl. diese Ztschrft. 58, 116 (1919); diese Ztschr. 58, 241 ff. (1919).

es notwendig ist, in geeigneter Weise zwischen den einzelnen Anforderungen einen Kompromiss zu schliessen: Eine immer wiederkehrende Operation ist das Herunterbringen der abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschläge von den Membranfiltern. Häufig ist es der Fall, dass der Niederschlag zum Zwecke der Umfällung oder anderweitigen Weiterverarbeitung in ein Becherglas, bezw. wieder zurück in das Fällungsgefäß gebracht werden muss. Dabei verfährt man am besten in der Weise, dass man einen Glasstab in das Becherglas hineinstellt, und das Membranfilter — wie nachstehende Figur zu erkennen gibt — einerseits sich an den oberen Rand des Becherglases anlehnen, mit einer Stelle seiner unteren Randpartie aber auf dem Glasstab aufsitzen, nunmehr den Niederschlag von einem feinen Strahle der Spritzflasche herunterspülen und am Glasstabe entlang in das Glas laufen lässt.

Fig. 3.

Häufig auch wird man, namentlich dann, wenn das Herunterbringen und die Überführung des Niederschlages mit möglichst wenig Wasser geschehen soll, das Membranfilter, nachdem es aus dem Filtrierapparat herausgenommen ist, mit seiner tellerförmigen Vertiefung nach unten in eine Kristallisierschale geeigneter Grösse gewissermaßen hereinhängen, um jetzt den Niederschlag nach Zugabe von wenig Wasser mit Hilfe eines kleinen Pinselchens oder einer Gummifahne anzurühren, ehe man ihn, so wie es anderen Ortes¹⁾ beschrieben wurde, in den Wägetiegel,

¹⁾ Diese Ztschrft. 58, 254 (1919); 60, 292 und 311 (1921).

eine Schale oder auch ein Becherglas herüberbringt. Für all diese Handhabungen ist eine gewisse Widerstandsfähigkeit und ein Halt der Filter in sich erforderlich; sie dürfen nicht von selbst zusammenknicken oder reissen, also nicht allzu dünn sein. Um nun aber die gleichfalls unentbehrliche glatte Oberfläche — die Membranfilter sollen auch, wenn sie zwischen Fliesspapier von der äusserlich anhaftenden Feuchtigkeit befreit sind, nicht ein stumpfes und mattes, sondern ein celluloidähnliches und glänzendes Aussehen zeigen — nicht aufzugeben, muss man mit einer etwas geringeren Filtrationsgeschwindigkeit vorlieb nehmen. Es wird auch wohl kaum ein Fall in der analytischen Praxis vorkommen, bei dem es nicht vollständig gleichgültig wäre, ob z. B. 200 *ccm* Flüssigkeit eine halbe oder zwei Minuten zur Filtration benötigen. Am besten bewährten sich bei quantitativen Arbeiten «Membranfilter für analytische Zwecke»¹⁾ und zwar 30—60 Sekundenfilter. Das sind Membranen, welche in den grossen Filtriertrichterapparat²⁾ eingespannt, also bei einer filtrierenden Grundfläche von etwa 9—10 *cm* Durchmesser unter dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe 100 *ccm* Wasser von Zimmertemperatur in 30—60 Sekunden hindurchlaufen lassen. Bei diesen Membranfiltern sind die angeführten Anforderungen in genügender Weise berücksichtigt, sie haben übrigens ungefähr die gleiche Stärke wie die bekannten Visitenkarten aus durchscheinendem Pergamentpapier oder auch wie eine dünne Postkarte. Filter mit noch grösserer Filtrationsgeschwindigkeit (z. B. 5 bis 10 Sekundenfilter) haben gewöhnlich bei einer Dicke, die eine genügende Stabilität garantiert, eine etwas mattere und stumpfere Oberfläche, so dass Niederschläge eher Gelegenheit finden, daran festzuhaften.

2. Über Filtrierapparate.

Über den für die Membranfilter bei quantitativ analytischen Arbeiten geeigneten Filtriertrichterapparat ist gleichfalls schon früher³⁾ berichtet worden, und es kann deswegen auf die zitierten Veröffentlichungen verwiesen werden. Die Firma E. de Haën in Seelze bei Hannover, welche die Herstellung der Membranfilter übernommen hat, brachte vor einiger Zeit einen Filtrierapparat auf den Markt, welcher sich in verschiedener Beziehung von dem Zsigmondyschen Originalapparat unterschied. Der de Haënsche Apparat in dieser ersten

¹⁾ Diese Ztschrft. 58, 242 (1919).

²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 26, 447 (1913); diese Ztschrft. 58, 248 (1919).

³⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 26, 447 (1913); diese Ztschrft. 58, 248 (1919).

Ausführung eignet sich zwar vorzüglich für präparatives Arbeiten mit grossen Substanzmengen, nicht aber in gleicher Weise für analytische Untersuchungen. Hierauf haben auch schon Moser und Kittl¹⁾ und der Verfasser selbst²⁾ hingewiesen.

Neuerdings nun hat die Firma de Haën den Filtrierapparat in einer zweiten Ausführung hergestellt, welche für analytische Arbeiten gut geeignet erscheint. Im Prinzip gleicht er dem ursprünglich von Zsigmondy angegebenen Originalapparat, weicht aber doch in mancher Hinsicht von ihm ab, weswegen er mit einigen Worten beschrieben sein möge. Der »Filtrierapparat für analytische Zwecke« setzt sich wie der Originalapparat aus drei Teilen zusammen: dem eigentlichen Trichter T, der gewölbten Siebplatte S und dem Aufsatzring R. Von dem gleichen Teilstück des Originalapparates unterscheidet sich der Aufsatzring R dadurch, dass er in der de Haënschen Ausführung wirklich nur ein schmaler Ring ist, der nur den Zweck hat, das Membranfilter überall gleichmäßig auf den Rand der Siebplatte S festzudrücken. Die Höhe des Ringes beträgt nur

Fig. 4.

5 mm, während sie bei dem Originalapparat insgesamt 25 mm ist. Sämtliche Teile des de Haënschen Apparates sind aus Porzellan, was namentlich für die Filtration heisser Flüssigkeiten nicht unvorteilhaft ist, da der Trichter T nicht so leicht springen kann; beim Originalapparat bestehen der Trichter T und der Aufsatzring R aus Glas. Die Vertiefung der Siebplatte S ist hinreichend und hat eine geeignete Form. Sie fasst 30–40 ccm Flüssigkeit. Die nebenstehende Skizze lässt alles Weitere unschwer erkennen.

III. Über einige maßanalytische Bestimmungen unter Verwendung von Membranfiltern.

Das gemeinsame Merkmal all der Beispiele, die nunmehr besprochen werden mögen, ist kurz folgendes: Der zu bestimmende Stoff wird in

¹⁾ Chem. Ztg. 44, 637 (1920).

²⁾ Chem. Ztg. 44, 885 (1920).

eine schwerlösliche Verbindungsform übergeführt von solcher Art, die eine maßanalytische Weiterbehandlung gestattet (Oxalat, Sulfid, Chromat usw.). Der abgeschiedene Niederschlag wird mittels Membranfilters abfiltriert, ausgewaschen und jetzt, da seine quantitative Entfernung von dem glatten Membranfilter keine Schwierigkeiten bietet und mit wenig Spülflüssigkeit geschehen kann, in geeigneter Weise der Bestimmung auf titrimetrischem Wege zugänglich gemacht. Diese liegt in manchen Fällen bei Verwendung von Papierfiltern auch nicht ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit; jedoch kann niemals das quantitative Herunterbringen der Niederschläge durch einfaches Abschaben und Abspritzen von den rauen Papierfiltern vorgenommen werden, und die Entfernung der letzten am Papierfilter noch anhaftenden Reste z. B. durch Auftropfenlassen eines passenden, häufig warmen Lösungsmittels und durch sorgfältiges Herauswaschen aus den Filterporen erfordert ziemlich umständliche und langwierige Handhabungen. In anderen Fällen wird man auf diesem Wege überhaupt nicht zum Ziele kommen. So ist es z. B. unmöglich, auf einem Papierfilter verbleibende Zinksulfidreste durch Auftropfenlassen von ∞ 0,2 n Säure, auch wenn dieselbe warm ist, in absehbarer Zeit vollständig in Lösung zu bringen.

1. Bestimmung schwerlöslicher Oxalate.

Zunächst sei ein Beispiel angeführt, welches sich ohne weiteres, eigentlich von selbst aus den vorhergehenden Darlegungen ergibt, das ist die Bestimmung schwerlöslicher Oxalate, z. B. des Calciums, als Calciumoxalat durch Titration mit Kaliumpermanganat. Nach den diesbezüglichen Vorschriften¹⁾ wird das Calcium in bekannter Weise als Calciumoxalat gefällt, abfiltriert und nun nicht, wie das bei der gravimetrischen Bestimmung geschieht, mit ammonoxalathaltigem, sondern zuletzt mit reinem Wasser hinreichend ausgewaschen. Der feuchte Niederschlag wird mit Wasser vom Filter herunter in ein Becherglas gespritzt und die noch anhaftenden Calciumoxalatreste durch mehrmals wiederholtes Aufgiessen von warmer, verdünnter Schwefelsäure auf dem Filter gelöst und in dasselbe Becherglas hineingebracht. Der Inhalt des Becherglases wird dann mit Schwefelsäure versetzt, mit heissem Wasser auf etwa 300 ccm verdünnt und das dem Calcium entsprechende

¹⁾ Vergl. R. Fresenius, *Anl. z. quant. chem. Analyse*, 6. Aufl., Bd. I, 237; F. P. Treadwell, *Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem.* Bd. II, 526 (1913); F. Mohr, *Lehrbuch der chem.-analyt. Titrimethode*, 197 (1877).

Äquivalent an Oxalsäure mit 0,1 n-Kaliumpermanganat titriert. Andere Analytiker¹⁾ werfen nach dem Auswaschen das Filter samt dem Niederschlag in einen Kolben, versetzen reichlich mit warmer verdünnter Schwefelsäure und titrieren bei Gegenwart der Filterfasern mit Permanganat.

Durch die Verwendung der Membranfilter an Stelle der Papierfilter wird diese Bestimmungsmethode nicht unbeträchtlich vereinfacht. Man filtriert in der in früheren Abhandlungen beschriebenen Weise das Calciumoxalat mittels Membranfilters ab, wäscht sorgfältig, aber mit möglichst wenig Wasser nach, dann löst man die Membran aus dem Filtriertrichterapparat heraus und spült so, wie durch Text und Skizze von Seite 147 angedeutet wurde, den Niederschlag am besten in das Fällungsgefäß zurück, was bei der glatten und glänzenden Oberflächenbeschaffenheit des Filters leicht durch einen feinen Strahl der Spritzflasche geschehen kann, oder man bringt den feuchten Niederschlag so, wie anderen Ortes²⁾ angegeben wurde, in das zur Titration geeignete Gefäß. Nun verfährt man, wie es auch sonst üblich ist, weiter.

Bei dieser Arbeitsweise erspart man sich also einmal die nachträgliche, ein wenig umständliche Behandlung der am Filter verbleibenden Oxalatreste, andererseits aber schaltet man auch die Fehlermöglichkeit aus, welche durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Papierfasern entstehen kann.

Die Werte, welche nach der gegebenen Arbeitsvorschrift für das Calcium erhalten werden, fallen durchschnittlich um ein Geringes und zwar je nach der Menge der Ausgangssubstanz um 0,1—0,2% niedriger aus, als die Werte, welche für Calcium auf gravimetrischem Wege erhalten werden. Dieser Fehler beruht aber nicht auf der Verwendung von Membranfiltern, sondern hat in der Bestimmungsmethode selbst seinen Grund. Bei der gravimetrischen Bestimmung kann man das ausgefällte Calciumoxalat mit ammonoxalathaltigem Wasser auswaschen, in welchem der Niederschlag praktisch unlöslich ist, während das Auswaschen, wenn danach mit Permanganat titriert werden soll, zuletzt mit reinem, ammonoxalatfreiem Wasser vorgenommen werden muss. In reinem Wasser aber ist, wie Th. W. Richards³⁾ gezeigt hat, Calciumoxalat in nicht mehr gänzlich zu vernachlässigender Weise löslich.

¹⁾ C. Friedheim, Leitf. für d. quant. chem. Analyse, 90 und 100 (1905).

²⁾ Diese Ztschrft. 58, 254 (1919); 60, 311 (1921).

³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 28, 85 (1901); vergl. diese Ztschrft. 45, 446 (1906).

2. Eine maßanalytische Bestimmung des Mangans der Manganostufe.

Gemäß der hohen Bedeutung des Mangans, vor allen Dingen für die Technik, ist auch die Zahl der vorgeschlagenen maßanalytischen Bestimmungsmethoden eine grosse¹⁾. Sie alle beruhen, von zwei Ausnahmen²⁾ abgesehen, entweder auf der Oxydierbarkeit des in Lösung befindlichen zweiwertigen Mangans zu einer höherwertigen Verbindungsstufe, oder auf der Reduzierbarkeit höherwertiger Oxydationsstufen zur zweiwertigen. Die zahlreichen, in der Literatur erwähnten Oxydations- und Reduktionsmethoden weisen beinahe durchgehend einen gemeinsamen Übelstand auf: Es gelingt nämlich schwer und ist überhaupt nur bei Innehaltung ganz bestimmter, nicht immer leicht zu treffender und reproduzierbarer Bedingungen möglich, die Gesamtmenge der in Lösung befindlichen Manganverbindung einheitlich auf eine wohldefinierte, höhere Oxydationsstufe zu bringen. In den meisten Fällen bilden sich Gemische wechselnder Zusammensetzung, welche aus Manganoxyd und höheren Oxyden bestehen. Die am häufigsten angewendete Methode z. B., die bekannte maßanalytische Bestimmung des Mangans mit Kaliumpermanganat nach dem Verfahren von Guyard-Volhard, ist reichlich fünfzehnmal abgeändert und modifiziert worden, ohne dass es jedoch gelungen wäre, ein wirklich exaktes, vollkommen einwandfreies und allen Ansprüchen genügendes Verfahren zu erlangen³⁾. Diejenigen Methoden, welche auf der Überführbarkeit des zweiwertigen Mangans in Übermangansäure mit siebenwertigem Mangan und darauf folgender Bestimmung der Permangansäure beruhen, gehören nicht hierher; denn sie sind Spezialverfahren, die hauptsächlich dann angewendet werden, wenn es sich um die Bestimmung relativ kleiner Mengen von Mangan handelt.

Alles zusammen betrachtet, kann man sich des Eindrucks kaum erwehren, dass die maßanalytischen Methoden zur Ermittlung des Mangans manches zu wünschen übrig lassen. Will man günstigere Resultate als bisher erhalten, so dürfte es wohl nicht unvorteilhaft

¹⁾ Man vergleiche A. Rüdigsüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chem. Elemente, Bd. V, S. 444–484 (Bern 1918).

²⁾ Blum, diese Ztschrft. **30**, 284 (1891); Valentin, diese Ztschr. **54**, 84 (1915).

³⁾ Man vergl. hierüber den Bericht der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in „Stahl und Eisen“ **33**, 633 (1913).

sein, die gemeinsame Grundlage der gebräuchlichen Titrationsverfahren zu verlassen und von einer anderen Basis auszugehen. Im Gange der quantitativen Analyse, namentlich dann, wenn es sich um Trennungen des Mangans von den Metallen der Erdalkaligruppe und von Magnesium handelt, wird das Mangan nach den Befunden der namhaftesten Analytiker¹⁾ am zweckdienlichsten mittels Schwefelammoniums als MnS abgeschieden. Jedoch hat sich dieses Verfahren nie einer grossen Beliebtheit erfreut, weil das Mangansulfid bei der Filtration schon und noch mehr beim Auswaschen eine beinahe noch grössere Neigung zeigt, kolloid gelöst durchs Filter zu gehen, als das Zinksulfid. Es war zu erwarten, dass diese Schwierigkeit ohne weiteres durch Verwendung von Membranfiltern an Stelle der Papierfilter beseitigt werden könne; denn die Membranfilter eignen sich ja gerade vorzüglich zur Filtration äusserst fein verteilter kolloider Fällungen, wie früher wiederholt gezeigt worden ist. Und in der Tat war es, wie diesbezügliche Versuche ergaben, gut und schnell zu bewerkstelligen, Mangansulfidniederschläge durch 30—60 Sekundenfilter mit glatter, glänzender Oberfläche zu filtrieren und absolut blanke und klare Filtrate zu erhalten. Da infolge der celluloidähnlichen Oberflächenbeschaffenheit der Membran die quantitative Entfernung des Sulfides kaum Schwierigkeiten bietet, so liesse sich nunmehr nach Überführung in einen Tiegel das Mangan einmal als MnS oder $MnSO_4$ gravimetrisch bestimmen. Schneller jedoch kommt man zum Ziel, wenn man maßanalytisch weiter verfährt.

Für die Bestimmung von relativ so leicht säurezersetzlichen Sulfiden wie MnS , ZnS und FeS stehen nun folgende Wege offen:

1. Man kann das Sulfid mit einem Überschuss einer geeigneten Säure bekannten Gehaltes zersetzen, den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernen, und nunmehr den Überschuss der Säure unter Verwendung eines passenden Indikators mit einem alkalischen Reagens zurücktitrieren.
2. Man kann die reduzierende Wirkung des Sulfides, bzw. der durch Zersetzung mit Säure entstehenden äquivalenten Menge Schwefelwasserstoffs auf Jodlösung oder eine Ferrisalzlösung maßanalytisch verwerten²⁾.
3. Man kann das Sulfid mit einem nicht zu geringen Überschuss von aufgeschlämmtem Silberchlorid umsetzen und nach der

¹⁾ Fresenius, Friedheim, Classen und Treadwell.

²⁾ F. Mohr, Lehrbuch der chem.-analyt. Titrimethode, 215 (1877).

Filtration des entstandenen Silbersulfides im Filtrat das Metallchlorid nach Volhard mit Silbernitrat titrieren¹⁾).

Von diesen drei Möglichkeiten versprechen die unter 2 und 3 angegebenen von vornherein nicht in gleicher Weise so günstige Resultate wie das unter 1 genannte Verfahren; denn bekanntlich wird MnS während des Auswaschens infolge hydrolytischer Spaltung und der Einwirkung von Luftsauerstoff leicht zu einem geringen Betrage oberflächlich zu höheren Manganoxiden oxydiert, die sich durch ihre bräunliche Färbung zu erkennen geben²⁾. Der zur Weiterverarbeitung fertige Niederschlag enthält also nicht mehr vollkommen die dem Mangan äquivalente Menge an wirksamem Schwefel. Man würde demgemäß zu niedrige Manganwerte erhalten. Bei der unter 1 genannten Methode jedoch hat eine gegebenenfalls stattfindende Oxydation zu höheren Manganoxydhydraten keinen nachteiligen Einfluss auf das Endresultat, denn die kleine Menge des höheren Manganoxydhydrates wird beim Auflösen des Sulfidniederschlags in Säure durch den Schwefelwasserstoff leicht und schnell zu Manganooxyd unter Schwefelabscheidung reduziert und verbraucht zur Bildung des Metallsalzes eine dem Mangan äquivalente Menge an Säure.

Beim Lösen eines solchen Mangansulfidniederschlags, z. B. in Schwefelsäure, entsteht also einmal Mangansulfat und ferner Schwefelwasserstoff, welcher durch Erhitzen zum allergrössten Teil sich aus der Lösung entfernen lässt, zu einem kleineren Teil zu Schwefel oxydiert wird. Will man demnach vom Mangansulfidniederschlag ausgehend eine titrimetrische Bestimmung des Mangans vornehmen auf der den Neutralisationsverfahren charakteristischen Grundlage, so müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Das Mangansulfid muss durch Schwefelammonium sich quantitativ abscheiden lassen.
2. Das durch Zersetzung des Sulfides mit Schwefelsäure gebildete Mangansulfat muss für den verwendeten Indikator neutrale Reaktion zeigen. Ein Zusatz von Mangansulfat darf also auf das Volumenverhältnis von Säure und alkalischem Reagens keinen Einfluss haben.
3. Eine Schwefelsuspension darf gleichfalls das Volumenverhältnis von Säure und alkalischem Reagens nicht beeinflussen.

¹⁾ C. Mann, Diese Ztschrft. 18, 162 (1879); ferner diese Ztschrft. 60, 308 (1921).

²⁾ Man vergleiche H. Riesenfeld, Anorg. chem. Praktikum, 126 (1913).

Zu 1 sind folgende Angaben hervorzuheben: Die Fällung des Mangans als Sulfid wird wohl beinahe immer nach der von Fresenius¹⁾ gegebenen Vorschrift ausgeführt, nach welcher die ammonsalzhaltige, eben ammoniakalische Lösung in der Siedehitze mit einer nicht zu geringen Menge von Schwefelammonium versetzt und einige Minuten im Kochen erhalten wird. Danach lässt man die Lösung sich abkühlen, gibt nochmals Schwefelammonium hinzu und filtriert. In dem Filtrate finden sich, wie Fresenius ausdrücklich hervorhebt, nur höchst unbedeutende Spuren von Mangan, wenn richtig operiert wurde. Untersuchungen von Classen²⁾ bestätigen im wesentlichen die Angaben von Fresenius. Classen weist nur darauf hin, dass man einen allzu grossen Überschuss an Chlorammonium vermeiden soll. J. und H. S. Pattinson³⁾ jedoch haben gefunden, dass bei der Fällung des Mangans als Sulfid im Filtrat stets noch Mangan mitunter in nicht unerheblicher Menge nachgewiesen werden könne. Hierzu wurden nun einige Versuche ausgeführt: Es wurden etwa 8 bis 10 Fällungen des Mangans als Sulfid nach der Vorschrift von Fresenius vorgenommen, das gefällte MnS mittels Membranfilters abfiltriert und der Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Die absolut blanken und klaren Filtrate wurden zunächst in gut verschlossenen Erlenmeyerkolben ein bis zwei Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich, abgesehen von nur einem Kolben, in welchem der schwache Anflug einer MnS -Fällung am Boden wahrgenommen werden konnte, in keinem Erlenmeyer ein neuer Mangansulfidniederschlag gebildet. Die Filtrate waren nach wie vor klar. Nunmehr wurden sie nach Zugabe von Schwefelsäure eingedampft und die hinterbleibenden, aus Ammonsalzen und Schwefel bestehenden Rückstände schwach geglüht. Die Schalen wurden dann, obwohl nur ein kaum sichtbarer Rückstand vorhanden war, wiederholt mit kleinen Mengen heisser Salpetersäure ausgeschwenkt und ausgespült und diese in Reagenzgläser gebracht. Nach Zugabe von manganfreiem Bleisuperoxyd wurde die bekannte, empfindliche Manganprobe durchgeführt. In allen Fällen konnte nach dem Absitzen des Bleisuperoxydes eine schwache Färbung von Übermangansäure beobachtet werden, jedoch war sie nicht stärker als die Färbung einer Vergleichslösung, welche mit der Manganmenge von

¹⁾ R. Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse 6. Aufl., I, 258.

²⁾ Diese Ztschrft. 8, 376 (1869).

³⁾ Chem. News 81, 193 (1900); Chem. Zentrbl. 71, I, 1244 (1900).

0,03 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung und bei Einhaltung von sonst gleichen Bedingungen erhalten wurde. Nur in dem einen schon besonders hervorgehobenen Fall war die Übermangansäurefärbung intensiver und entsprach bezüglich ihrer Stärke einer Vergleichslösung, welche ungefähr 0,12 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung enthielten. Aus welchem Grunde dieses eine Mal im Filtrat mehr Mangan zu finden war als sonst immer, kann nicht entschieden werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um einen Einzelfall, der durch irgendwelche Zufallsbedingungen hervorgerufen worden ist. Jedenfalls aber bestätigen diese Versuche die Angabe von Fresenius, dass im Filtrat der Mangansulfidfällungen nur höchst unbedeutende Spuren von Mangan zu finden sind. Die Fällung des Mangans als Mangansulfid mittels Schwefelammoniums darf also danach praktisch als quantitativ angesprochen werden.

Zu 2 wurden Versuche gemacht, deren Bedeutung aus der folgenden Tabelle und den sich anschliessenden Erklärungen ohne weiteres ersichtlich ist.

Nummer des Versuches	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
<i>ccm</i> der $\sim$ 0,2 n H_2SO_4 (angewendet) .	28,62	28,47	28,49	28,48	28,79	28,58	28,65
Titriert mit <i>ccm</i> $\sim$ 0,2 n Na_2CO_3 -Lösung	30,22	30,10	30,11	30,13	30,41	30,21	30,27
Vor der Titration zur Säure hinzugesetzt							
<i>ccm</i> Mangansulfatlösung	—	—	—	—	2,50	5,00	10,00

Die vor der Titration mit dem alkalischen Reagens zur Säure hinzugefügte Mangansulfatlösung war bereitet durch Auflösen von 50 g chemisch reinen, kristallisierten Mangansulfates (Merck) in destilliertem Wasser zu 250 *ccm* Flüssigkeit.

Die Titration der Säure mit Natriumcarbonatlösung erfolgte in bekannter Weise nach der im Lehrbuch von Treadwell¹⁾ angegebenen Methode. Als Indikator wurde Methylorange verwendet.

Die Titration der Säure bei Gegenwart von Mangansalzen muss durch Natriumcarbonatlösung als alkalisches Reagens erfolgen. Titriert man mit Natriumhydroxyd, so bildet sich infolge lokaler Alkalität an der Eintropfstelle $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und durch teilweise erfolgende Oxydation desselben bräunlich gefärbtes, höheres Oxydhydrat, welches auch beim

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. II, 470 (1913).

Umschwenken sich in der sauren Flüssigkeit nicht wieder löst und die Indikatorenfärbung verdeckt.

Nach Versuch 1 bis 4 entsprechen im Mittel 30,00 *ccm* der $\sim$ 0,2 n-Sodalösung $\rightarrow$ 28,38 *ccm* der $\sim$ 0,2 n-Schwefelsäure.

Nach Versuch 5 bis 7 entsprechen im Mittel 30,00 *ccm* der $\sim$ 0,2 n-Sodalösung $\rightarrow$ 28,39 *ccm* der $\sim$ 0,2 n-Schwefelsäure.

Mangansulfat beeinflusst also, wie auch schon aus den Angaben der Literatur¹⁾ hervorgeht, in keiner Weise die Titration von Säure und Alkalicarbonat.

Bereits an anderer Stelle²⁾ wurde gezeigt, dass die Gegenwart einer geringen Menge einer Schwefelsuspension auf die Einstellung des Volumenverhältnisses von Säure und Lauge bei Verwendung von Methylorange als Indikator desgleichen ohne merkbaren Einfluss ist.

Somit sind also die drei Voraussetzungen erfüllt, welche als notwendig für das Gelingen einer acidimetrischen Bestimmung des Mangans auf der Grundlage des Mangansulfides erkannt wurden, und es bleibt nur noch nachzuprüfen übrig, ob die auf dem angedeuteten maßanalytischen Wege erhaltenen Resultate mit den auf irgend einem zuverlässigen gravimetrischen Wege gefundenen übereinstimmen. Zu diesem Zwecke wurde folgendermaßen verfahren:

Es wurde aus chemisch reinem, kristallisiertem Mangansulfat (Merck), das bei der qualitativen Nachprüfung sich als frei von fremden Bestandteilen erwies, durch Auflösen in destilliertem Wasser unter Zugabe weniger Tropfen reinsten, etwa 20%iger Schwefelsäure eine Stammlösung bereitet und diese wohlverschlossen in einer Flasche aufbewahrt. Je 20 *ccm* dieser Lösung wurden bei 15° C abpipettiert, in zuvor gewogenen Porzellantieglern nach Zugabe je eines *ccm* reinsten, 20%iger Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand nach dem von Volhard³⁾ angegebenen, von Gooch und Austin⁴⁾, sowie von Treadwell⁵⁾ nachgeprüften Verfahren durch gelindes Glühen in wasserfreies Mangansulfat übergeführt. Es wurden gefunden 1. 0,5826, 2. 0,5824, 3. 0,5829 im Mittel, also 0,5826 g MnSO_4 , entsprechend $\rightarrow$ 0,2119 g Mn.

¹⁾ Abegg und Auerbach, Handbuch der anorg. Chem. Bd. IV₂, 684 (1913).

²⁾ Diese Ztschrft. 60, 312, Tabelle IX (1921).

³⁾ Ann. der Chem. 198, 329 (1879); vergl. diese Ztschrft. 20, 285 (1881).

⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 17, 264 (1898); vergl. diese Ztschrft. 43, 419 (1904).

⁵⁾ Analyt. Chem. Bd. II, 102 (1913).

Ferner wurden je 20 *ccm* der Manganosulfatstammlösung in Jenaer Bechergläser pipettiert, mit 30 *ccm* 10%iger Chlorammoniumlösung versetzt und mit Wasser auf etwa 100 *ccm* gebracht. Die Flüssigkeiten wurden bis zum beginnenden Sieden erwärmt, mit einigen *ccm* Ammoniak versetzt, so dass sie schwach nach Ammoniak rochen, und darauf mit frisch bereitetem Schwefelammonium in reichlichem Überschuss. Die Flüssigkeiten wurden jedesmal ungefähr 10 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten; hierbei ging das zunächst fleischfarbene Mangansulfid wenigstens grösstenteils in die grüne Modifikation über. Danach wurde noch einmal etwas Schwefelammonium nachgegeben und abgekühlt. Bei den nun folgenden Filtrationen wurden Membranfilter verwendet und zwar, wie schon erwähnt, 30—60 Sekundenfilter, welche eine glatte, auch in schwach angetrocknetem Zustande emailleähnliche Oberfläche hatten. Das Auswaschen geschah zunächst mit schwefelammoniumhaltigem Wasser, da jedoch der Niederschlag später titrimetrisch weiterverarbeitet werden sollte, so musste auch das letzte noch anhaftende Schwefelammonium entfernt werden, welches das Endresultat beeinträchtigen würde. Es zeigte sich nun, dass es nicht vorteilhaft ist, dies mit reinem, destilliertem Wasser vorzunehmen, da häufig in solchen Fällen die bis dahin absolut klaren und blanken Filtrate sich zu trüben begannen, ein Beweis für die weitgehende Zerteilung des kolloid gelösten Mangansulfides. Hingegen blieben die Filtrate ungetrübt, wenn die Niederschläge zuletzt mit elektrolythaltigem Wasser, z. B. mit einer neutralen, etwa 2%igen Natriumsulfatlösung zwei bis dreimal abgespült wurden. Die Operation des Filtrierens und Auswaschens nahm jedesmal nur wenige Minuten Zeit in Anspruch. Die trocken gesaugten Niederschläge wurden mitsamt dem Membranfilter aus dem Trichterapparat herausgenommen, in der Seite 147 skizzierten Weise mit wenig Wasser quantitativ vom Filter in die Fällungsbechergläser zurückgespült und mit je 60 *ccm* $\sim$ 0,2 n Schwefelsäure¹⁾ versetzt, nunmehr bedeckt erwärmt, kurze Zeit in gelindem Sieden erhalten, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben war, und nach dem Erkalten die überschüssige Schwefelsäure mit $\sim$ 0,2 n Natriumcarbonatlösung²⁾ unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert. Die Gegenwart der

¹⁾ Der Umrechnungsfaktor der Schwefelsäure nach einer genau 0,2 n-Lösung hin war 1,0648.

²⁾ Der Umrechnungsfaktor der Sodalösung nach einer genau 0,2 n-Lösung hin war 1,0042.

Schwefelsuspension beeinträchtigt die Erkennung des Farbumschlages nicht wesentlich. Es wurden verbraucht

1. 25,58 *ccm* der Sodalösung und 0,33 + 60,00 *ccm* der Schwefelsäure,
2. 25,65 „ „ „ „ 0,39 + 60,00 „ „ „

Daraus berechnet sich 1. 0,2118 *g* Mn, 2. 0,2117 *g* Mn (statt 0,2119 *g* Mn).

Bei zwei weiteren Proben wurden je 50 *ccm* der Stammlösung abgemessen und darin das Mangan, so wie es beschrieben ist, als MnS gefällt, dieses abfiltriert, ausgewaschen und in das Fällungsbecherglas zurückgespült. Nunmehr wurden die Niederschläge in 150 *ccm* $\sim$ 0,2 n Schwefelsäure¹⁾ gelöst, die Flüssigkeiten zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes erwärmt und kurze Zeit in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde durch ein kleines Papierfilter in einen 250 *ccm*-Normalkolben hineinfltriert und der ausgeschiedene Schwefel sorgfältigst ausgewaschen. Von dem bei 15° bis zur Marke aufgefüllten Kolben wurden je 50 *ccm* mit $\sim$ 0,2 n Natriumkarbonatlösung titriert. Es wurden verbraucht:

1. 13,41 *ccm* Sodalösung und noch 0,72 *ccm* Schwefelsäure, 12,73 *ccm* Sodalösung und noch 0,08 *ccm* Schwefelsäure, 12,66 *ccm* Sodalösung und noch 0,00 *ccm* Schwefelsäure;
2. 12,65 *ccm* Sodalösung und noch 0,00 *ccm* Schwefelsäure, 12,67 *ccm* Sodalösung und noch 0,04 *ccm* Schwefelsäure.

Aus dieser Titration berechnet sich für je 20 *ccm* der Mangano-sulfatstammlösung

1. 0,2119 und 2. 0,2121 *g* Mn (statt 0,2119 *g* Mn).

Nach diesen Resultaten zu urteilen, scheint also das angegebene maßanalytische Verfahren, bei welchem die Verwendung der Membranfilter von ausschlaggebender Bedeutung ist, sich gut zu recht genauen Manganbestimmungen zu eignen. Man hat den nicht zu unterschätzenden Vorteil, das Mangan mit Hilfe der sorgfältigst untersuchten Urtiter-substanz, Soda, direkt bestimmen zu können. Die notwendigen Operationen und Handhabungen lassen sich in kurzer Zeit bequem und ohne Umständlichkeiten durchführen.

¹⁾ Der Umrechnungsfaktor der Schwefelsäure nach einer genau 0,2 n-Lösung hin war 1,0648.

²⁾ Der Umrechnungsfaktor der Sodalösung nach einer genau 0,2 n-Lösung hin war 1,0007.

3. Die maßanalytische Bestimmung des Zinks.

Dieselben Gesichtspunkte, welche für die Ausarbeitung einer titrimetrischen Bestimmung des Mangans auf der Grundlage des Mangansulfides maßgebend waren, sind auch leitend gewesen bei Versuchen zu einer maßanalytischen Zinkbestimmungsmethode auf der Grundlage des kolloiden, schleimigen Zinksulfides. Hierüber ist gemeinsam mit Herrn H. C. Stuhlmann gearbeitet und auch bereits schon berichtet worden¹⁾. Wegen aller Einzelheiten darf deswegen auf die zitierte Abhandlung verwiesen werden. Es sei nur erwähnt, dass auch hierbei eine geeignete Kombination der Membranfiltermethoden mit der Maßanalyse ausserordentlich genaue und schnell zu erzielende Ergebnisse zu erhalten gestattete.

4. Die maßanalytische Bestimmung der Chromsäure bei Gegenwart von anderen oxydierenden Säuren, wie Chlorsäure, Bromsäure und Salpetersäure.

Die auf der Reduktion von der Chromat- zur Chromstufe beruhenden titrimetrischen Bestimmungen des Chrms zeichnen sich durch eine grosse Sicherheit und Exaktheit aus. Sie gehören nach dem Urtheil namhafter Analytiker²⁾ mit zu den genauesten der gesamten Maßanalyse. Da die gravimetrischen Bestimmungen des Chrms, namentlich die als Cr_2O_3 nach vorhergehender Ausfällung als Chromhydroxyd, nicht die gleiche Garantie für unbedingte Zuverlässigkeit der Resultate geben³⁾, so werden wohl allgemein die maßanalytischen den gravimetrischen

¹⁾ Diese Ztschrft. 60, 289 ff. (1921).

²⁾ Man vergleiche z. B. R. Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl., I, 381.

³⁾ Auch nach der eingehenden Untersuchung von A. Rothaug über diesen Gegenstand [Ztschrft. f. anorg. Chem. 84, 165 (1914)] scheint mir die Frage nach der unbedingten Zuverlässigkeit der gravimetrischen Cr_2O_3 -Bestimmung noch nicht vollkommen eindeutig zugunsten dieses Verfahrens entschieden zu sein. Denn aus zahlreichen Analysen, welche in der quantitativen Abteilung des allgemeinen chemischen Institutes der Universität zu Göttingen von sorgfältig und peinlich genau arbeitenden Praktikanten durchgeführt wurden, muss geschlossen werden, dass man auch bei strenger Einhaltung der von A. Rothaug gegebenen Arbeitsvorschriften durchschnittlich etwas zu hohe Werte für Chrom findet, wenn die Lösung ausser Chrom noch Alkalien, z. B. Kalium, enthält. In den geglühten Niederschlägen liess sich in fast allen Fällen Kalium spektralanalytisch nachweisen. Hierüber soll später gelegentlich berichtet werden.

Methoden vorgezogen. Zu den titrimetrischen Verfahren gehören in erster Linie die von Schwarz¹⁾ und von Bunsen²⁾-Farsøe³⁾ angegebenen. Nach der Methode von Schwarz wird die mit Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure angesäuerte Chromatlösung durch einen Überschuss einer Ferrosalzlösung bekannten Gehaltes reduziert und der Überschuss des Ferrosalzes entweder durch Permanganat oder durch Kaliumbichromat nach dem bekannten Tüpfelverfahren gemessen. Nach Bunsen-Farsøe bringt man das chromsaure Salz, bezw. dessen Lösung in ein kleines Destillationskölbchen, reduziert mit starker Chlor- oder Bromwasserstoffsäure unter Kochen und leitet das bei der Reduktion entstehende freie Halogen in eine Kaliumjodidlösung, in welcher eine äquivalente Menge Jod ausgeschieden wird. Dieses wird mittels Thiosulfats titriert. Das häufig benutzte vereinfachte Verfahren von Zulkowsky⁴⁾, bei welchem die von Bunsen empfohlene getrennte Reduktion des Chromates einerseits und Titration des ausgeschiedenen Jods andererseits, also die Destillation umgangen wird, indem die angesäuerte Chromatlösung direkt mit Jodkalium versetzt und das in Freiheit gesetzte Jod in eben derselben Lösung mit Thiosulfat titriert wird, darf nach den Untersuchungen von J. Wagner⁵⁾ und O. Meindl⁶⁾ nicht in gleicher Weise zu den absolut exakten und zuverlässigen gezählt werden, wie die von Schwarz und Bunsen-Farsøe. Die Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch Chromsäure erfolgt nämlich nicht immer in eindeutiger Weise, sondern ist leicht von Nebenreaktionen begleitet.

Es ist also nicht schwierig zu bewerkstelligen, Chrom sehr genau nach Schwarz oder Bunsen maßanalytisch zu bestimmen, wenn es als Chromat vorliegt. Etwas umständlicher aber gestaltet sich der titrimetrische Weg, wenn das Chrom nicht von vornherein in der Chromatstufe, sondern als Chromverbindung vorhanden ist. In diesem Falle muss das Cr^{III} erst in das Cr^{VI} übergeführt werden. Von den diesen Zweck verfolgenden Methoden nimmt die Oxydation des Chromi-

¹⁾ Ann. der Chem. **69**, 209 (1849); man vergleiche hierzu R. Fresenius, Anleitung z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, 381.

²⁾ Ann. der Chem. **86**, 279 (1853); man vergleiche hierzu R. Fresenius, Anleitung z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, 381.

³⁾ Diese Ztschrft. **46**, 308 (1907).

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. **103**, 351 (1863); vergl. diese Ztschrft. **8**, 74 (1869).

⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. **38**, 454 (1899).

⁶⁾ Diese Ztschrft. **58**, 529 (1919).

salzes in alkalischer Lösung durch Chlor oder Brom eine hervorragende Stelle ein. Man versetzt die das Cr^{III} enthaltende Lösung mit Kali- oder Natronlauge, bis das zuerst ausfallende Oxydhydrat sich wieder gelöst hat. In die kalte Flüssigkeit wird Chlor eingeleitet. Die vollendete Oxydation erkennt man an dem Auftreten der gelben-gelbroten Farbe. Statt Chlor kann auch ebenso gut Bromwasser zur Oxydation verwendet werden. Leider lässt sich nun in dieser Lösung das gebildete Chromat nicht direkt bestimmen, da bei der Oxydation mit Halogen in alkalischer Lösung auch Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms, vor allen Dingen Chlorate und Bromate entstehen, welche auf die in Betracht kommenden Reduktionsmittel in gleicher Weise oxydierend wirken wie das Chromat. Die Entfernung der Halogensauerstoffsäuren ist es nun, welche das Verfahren langwierig gestaltet, denn hierbei darf natürlich das Chromat nicht in Mitleidenschaft gezogen werden. Früher¹⁾ verfuhr man allgemein in der Weise, dass man die oxydierte alkalische Flüssigkeit in einer Schale zur Trockne eindampfte, den Rückstand in einen Platintiegel hinüberspülte und nach Vertreibung des Wassers vorsichtig so lange glühte, bis alles halogensaure Alkali zersetzt war. Die aus chromsaurem und halogenwasserstoffsäurem Alkali bestehende Schmelze wurde nach dem Erkalten gelöst und hierin das Cr^{VI} titrimetrisch bestimmt.

Eine Methode zur Zerstörung der gebildeten Bromsauerstoffsäuren in der Lösung selbst hat A. Kurtenacker²⁾ angegeben. Bei diesem Verfahren wird das Eindampfen und das wegen der Möglichkeit des Verspritzens nicht sehr bequeme Schmelzen des Rückstandes dadurch vermieden, dass die mit Brom oxydierte, alkalische, chromhaltige Flüssigkeit zunächst mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, bis eine bleibende Braunfärbung von ausgeschiedenem Brom eintritt. Hierdurch werden die gegebenenfalls vorhandenen, niederen Bromsauerstoffsäuren zerstört. Nunmehr wird nach Zugabe von 20—30 ccm 30%iger Bisulfatlösung einige Minuten gekocht, bis kein Bromgeruch mehr wahrnehmbar ist. Dadurch soll alle vorhandene Bromsäure reduziert, die Chromsäure jedoch unverändert geblieben sein.

Zu den Resultaten der Beleganalysen A. Kurtenackers, welche eine gute Übereinstimmung zwischen den angewendeten und den nach

¹⁾ Verfahren von Vohl: Fresenius, Quant. chem. Anal., 6. Aufl., Bd. I, 246.

²⁾ Diese Ztschrft. 52, 401 (1913).

seiner Methode gefundenen Chrommengen zeigen, ist folgendes zu bemerken: Es fehlt die genaue Angabe, nach welchem gravimetrischen oder titrimetrischen Verfahren der Gehalt der verwendeten Chromchloridlösung bestimmt wurde; ferner arbeitet Kurtenacker nach der Zulkowskyschen Methode. Die gewichtigen Bedenken aber, welche sowohl gegen die bisher gebräuchliche gravimetrische Chromoxydbestimmung als auch gegen das Zulkowskysche Verfahren erhoben worden sind, wurden bereits erwähnt. Aus eigenen Versuchen nun, welche genau nach den Arbeitsvorschriften Kurtenackers durchgeführt wurden, jedoch unter Ausschaltung der genannten Fehlermöglichkeiten — der Gehalt einer aus reinstem Kaliumbichromat hergestellten Lösung wurde mehrfach direkt nach Bunsen-Farsoë und ferner, nachdem zuvor reduziert, wieder oxydiert und nach Kurtenacker das Bromat entfernt war, wiederum nach Bunsen-Farsoë ermittelt — geht hervor, dass der Endpunkt der Reaktion zwischen Bromat, Bromid und Bisulfat schwer festzustellen ist. Der Bromgeruch verschwindet nach den hier gemachten Erfahrungen weder nach 5, 15, noch nach 30 minutenlangem Sieden vollständig. Ausserdem setzt unter diesen Bedingungen auch schon die Reaktion zwischen Chromat, Bromid und Bisulfat ein und erreicht einen bei exakten Bestimmungen nicht ganz zu vernachlässigenden Betrag.

Das von Kurtenacker angegebene Verfahren ist ein specielles und eignet sich nur für die Entfernung der Bromsäure. Versucht man die Chromsalzlösung mit Chlor zu oxydieren und das Verfahren auf die Zerstörung der gebildeten Chlorsäure anzuwenden, so erhält man, wie ja auch schon von vornherein vorauszusehen ist, unbrauchbare Resultate, da die Zersetzung der Chlorsäure viel schwieriger zu bewerkstelligen ist, als die der Bromsäure und nicht vorgenommen werden kann, ohne dass gleichzeitig auch die Chromsäure reduziert wird.

Es besteht aber noch ein anderer Weg, die Chromsäure von der Chlor-, bzw. Bromsäure zu trennen, ohne dass es nötig ist, die Lösungen einzudampfen und in den hinterbleibenden Rückständen durch Glühen und Schmelzen die Halogenate zu zersetzen. Man kann die Schwerlöslichkeit einiger Metallchromate verwerten und aus der Lösung das Chromat abscheiden, durch Filtration von der die Halogenate enthaltenden Lösung trennen, das Chromat wieder in Lösung bringen und hierin nunmehr die Chromsäure titrimetrisch bestimmen. Versuche, die in dieser

Richtung mit Bariumchromat gemacht wurden, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis; denn einmal ist Bariumchromat nicht unmerklich in Lösungen der hier vorliegenden Zusammensetzung löslich, ferner aber reißt das Bariumchromat analog dem Sulfat gern beträchtliche Mengen von Chloraten, Bromaten und Nitraten mit nieder, so dass die aus dem ausfallenden Bariumchromat schliesslich auf das Chrom berechneten Endwerte trotz der Löslichkeit des Niederschlages noch beträchtlich zu hoch ausfallen. Hingegen ergaben die Versuche, die Trennung der Chromsäure von den Halogensauerstoffsäuren durch Ausfällung als Bleichromat durchzuführen, gut verwertbare Resultate. Hierbei wurde nun folgendermaßen vorgegangen: Von einer aus reinstem Natriumchromat, bezw. Kaliumbichromat bereiteten 0,1 n-Lösung wurden bei derselben Temperatur mehrere, untereinander gleiche Proben abpipettiert, deren Oxydationswirkung gegenüber einer Ferroammoniumsulfatlösung nach Schwarz oder gegenüber Bromwasserstoffsäure nach Bunsen-Farsoë bestimmt wurde. Dies geschah

1. unmittelbar;

2. wurde, während die Zusammensetzung der Chromatlösung den bei einer praktisch vorkommenden Bestimmung vorliegenden Bedingungen angepasst und in mancherlei Beziehung variiert wurde, das Chromat in ganz schwach essigsaurer Lösung, in der Siedehitze mit einem kleinen Überschuss einer verdünnten Bleiacetatlösung als Bleichromat ausgefällt, nach dem Erkalten mittels einer guten Membran abfiltriert, ausgewaschen, vom Filter ins Fällungsbecherglas quantitativ zurückgespült, durch Erwärmen mit Normal-Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht und hierin die Chromsäure titriert;

3. endlich wurde die Chromatlösung reduziert, nach Entfernung des überschüssigen Reduktionsmittels in natronalkalischer Lösung durch Chlor oder Brom wieder oxydiert, mit Essigsäure schwach angesäuert, erwärmt und kurze Zeit im gelinden Sieden erhalten, dann wurde hierin das Chromat mit Bleiacetat gefällt und weiter verfahren, wie unter 2 angegeben ist.

Die Übereinstimmung der Oxydationswirkung dieser auf den drei angegebenen Wegen erhaltenen Chromsäurelösungen erbrachte den Beweis für die Brauchbarkeit der angegebenen Trennungs- und Titrationsmethode des Chroms. Die eingehenderen Versuche hierzu sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle I.

Nummer des Versuches	Gesamtmenge der verbrauchten 0,1 n-Chromatlösung in <i>ccm</i>	Zur Reduktion verbrauchte etwa 0,1 n-Ferrolösung in <i>ccm</i>	Danach entsprechen im Mittel 100 <i>ccm</i> $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow x \text{ ccm Fe}^{\text{II}}$
1 a	28,03	30,30	108,16
1 b	28,00	30,29	
1 c	28,10	30,36	
1 d	27,95	30,27	
2 a	27,98	30,26	108,11
2 b	29,42	31,80	
2 c	28,00	30,27	
3 a	28,01	30,27	
3 b	28,00	30,29	
3 c	31,05	33,56	
4 a	28,12	30,42	108,15
4 b	28,01	30,28	
4 c	28,03	30,32	
5 a	28,02	30,29	108,07
5 b	28,05	30,32	
5 c	28,03	30,28	

Bei den durch diese Tabelle wiedergegebenen Versuchen wurden jedesmal etwa 25 *ccm* der 0,1 normalen Cr^{VI} -Lösung aus der Bürette in ein Becherglas abgelassen, mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert und durch einen Überschuss der schwach schwefelsauren Ferroammoniumsulfatlösung reduziert. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser auf 250—300 *ccm* wurde der Überschuss des Fe^{II} mit Chromatlösung unter Verwendung von reinster Kaliumferricyanidlösung als Tüpfelindikator in bekannter Weise zurücktitriert. Die Tüpfelmethode fand hier Verwendung, weil später in salzsauren Lösungen gearbeitet werden muss, und in diesen die Titration mit Permanganat bei Gegenwart von Eisen stets unsicher ist. Bei der Versuchsreihe 1 geschah das Ansäuern mit je 40 *ccm* 20% iger Schwefelsäure, bei den Versuchsreihen 2, 3, 4 und 5 mit je 100 *ccm* n-HCl. Bei den Versuchsreihen 1, 2 und 3 wurde bald nach dem Ansäuern mit der Ferrolösung reduziert; bei den

Versuchsreihen 4 und 5 jedoch wurde die mit 100 *ccm* n-HCl angesäuerte Chromatlösung vor der Reduktion etwa 30—40 Minuten auf der Temperatur des eben beginnenden Kochens gehalten, dann etwas abgekühlt und mit Ferroammoniumsulfatlösung versetzt. Bei den Versuchen der Reihe 5 waren nach dem Ansäuern mit Salzsäure, aber vor dem Erhitzen 0,1 g (5 a), 0,3 g (5 b) und 0,6 g (5 c) PbCl₂ hinzugegeben.

Aus den Versuchen geht nun einmal das schon bekannte Resultat hervor, dass es bei der gegenseitigen Titration von Chromat und Ferrosalz gleichgültig ist, ob in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung gearbeitet wird, was bei der Titration von Ferrosalz durch Permanganat trotz der verschiedenen vorgeschlagenen Kunstgriffe nicht der Fall ist. Ferner zeigen die Versuche, dass Chromat durch n-Chlorwasserstoffsäure auch bei längerem Erwärmen nicht im geringsten reduziert wird, worauf Gröger¹⁾ bereits hingewiesen hat. Endlich beweisen die erhaltenen Resultate, dass die Gegenwart von Blei das Titrationsergebnis in keiner merklichen Weise beeinflusst. Bleisulfat fällt erst aus, wenn schon alles Chromat zur Chromstufe reduziert ist, meist sogar erst lange nach beendeter Titration, wenn die Lösungen noch einige Zeit stehen geblieben sind. Es ist also keine Gefahr, dass das ausfallende Bleisulfat Chromat mit niederreißt, welches sich dadurch der Titration entzöge.

Bei den in der nachstehenden Tabelle wiedergegebenen Versuchen wurden stets sechsmal je 25 *ccm* der 0,1 n-Chromatlösung abpipettiert. Drei Proben hiervon wurden nach dem Ansäuern mit 100 *ccm* n-HCl durch die in der dritten Vertikalreihe aufgeführte Kubikcentimeterzahl Ferrolösung reduziert, deren Überschuss mit Chromatlösung zurückgemessen wurde, und zwar unter Verwendung von Kaliumferricyanid als Tüpfelindikator. Solche direkten Titrationen der Chromatlösung sind die Versuchsreihen 1, 3, 5 und 7. In den drei anderen Proben der vier Versuchsreihen wurde jedesmal der Chromatrest als Bleichromat gefällt, dieses mittels eines glatten, glänzenden Membranfilters unter Verwendung des kleinen Filtrierapparates²⁾ abfiltriert und ausgewaschen. Das Bleichromat wurde danach in das Fällungsbecherglas zurückgespült und durch 100 *ccm* n-HCl unter Erwärmen bis zum eben beginnenden Sieden in Lösung gebracht. Darauf wurde auf 250—300 *ccm* verdünnt, etwas abgekühlt, mit Ferroammoniumsulfatlösung reduziert und deren

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **108**, 268 (1919).

²⁾ Diese Ztschrft. **58**, 247 1919).

Überschuss in bekannter Weise mit Chromatlösung zurückgenommen. Hierzu gehören die vier Versuchsreihen 2, 4, 6 und 8. Da die Versuche zu verschiedenen Zeiten ausgeführt worden sind, so können jedesmal nur zwei Reihen miteinander verglichen werden, und zwar 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, endlich 7 und 8.

Tabelle II.

Nummer des Versuches	Gesamtmenge der verbrauchten 0,1 n-Chromatlösung in <i>ccm</i>	Zur Reduktion verbraucht etwa 0,1 n-Ferrolösung in <i>ccm</i>	Danach entsprechen im Mittel 100 <i>ccm</i> Cr VI $\rightarrow$ x <i>ccm</i> Fe II
1 a	28,03	30,35	108,31
1 b	27,96	30,30	
1 c	27,95	30,27	
2 a	28,05	30,35	108,20
2 b	28,01	30,32	
2 c	28,00	30,28	
3 a	29,06	30,00	103,36
3 b	29,00	30,01	
3 c	29,02	30,00	
4 a	29,07	30,02	103,28
4 b	29,02	29,98	
4 c	29,05	30,00	
5 a	28,91	30,00	103,65
5 b	29,13	30,15	
5 c	28,93	29,99	
6 a	29,00	30,03	103,61
6 b	28,97	30,02	
6 c	28,95	30,01	
7 a	29,82	31,27	104,87
7 b	28,59	30,00	
7 c	28,60	29,98	
8 a	28,68	30,04	104,78
8 b	28,60	29,98	
8 c	28,64	30,01	

Die Fällung des Chromatrestes als Bleichromat geschah in der Weise, dass die abpipettierte Chromatlösung mit etwa 20 *ccm* n-Natrium-

acetatlösung und einigen Tropfen verdünnter Essigsäure versetzt, mit Wasser auf rund 100 *ccm* verdünnt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und nun durch einen kleinen Überschuss einer aus einer Bürette tropfenweise hinzugegebenen, etwa 0,1 n, klar filtrierten Bleiacetatlösung gefällt wurde. Die Filtration der Niederschläge¹⁾ wurde vorgenommen, nachdem die Flüssigkeiten sich abgekühlt hatten. Bei den Versuchen der Reihe 2 wurde die Fällung genau in der eben beschriebenen Weise ausgeführt. Bei den Versuchen der Reihe 4 wurden zu den Chromatlösungen vor der Fällung mit Bleiacetat wechselnde Mengen von Natriumbromat hinzugegeben, und zwar bei Versuch 4a 1,25 g, bei Versuch 4b 2,50 g und bei Versuch 4c 5,00 g NaBrO₃. Bei den Versuchen der Reihe 6 wurden zu den Chromatlösungen vor dem Erhitzen und Fällen wechselnde Mengen von Chlorat zugefügt, und zwar bei Versuch 6a 1,25 g, bei Versuch 6b 2,50 g und bei Versuch 6c 5,00 g NaClO₃. Bei den Versuchen der Reihe 8 wurden an den entsprechenden Stellen die entsprechenden Mengen an NaNO₃ hinzugesetzt.

Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen nun ist zu folgern, dass die angegebene Trennungsmethode des CrO₄-Restes von anderen in ähnlicher Weise oxydierend wirkenden Säureresten wie BrO₃-, ClO₃- und NO₃- und die vorgeschlagene maßanalytische Bestimmung des sechswertigen Chroms sich gut anwenden lässt. Die Abweichungen der hiernach erhaltenen Werte von den theoretischen sind gering, sie betragen in den vorliegenden Fällen zwischen 0,04 und 0,1 %²⁾. Die Abweichungen liegen alle nach derselben Seite hin, und zwar sind die nach vorhergehender Ausfällung als Bleichromat gefundenen Chromwerte durchschnittlich um einen kleinen Betrag niedriger, als die bei einer direkten Titration der Chromatlösung ermittelten. Bleichromat, dessen maximale Löslichkeit in reinem Wasser von G. v. Hevesy und E. Rona²⁾ sehr exakt zu 0,06 mg PbCrO₄ im Liter bei 20° C gefunden worden ist (eine Menge, die sowohl bei gravimetrischen als auch maßanalytischen Bestimmungen im allgemeinen gänzlich unberücksichtigt bleiben kann), ist offenbar in natriumacetathaltigen, schwach essigsauren Lösungen auch

¹⁾ Die gravimetrische Bestimmung des Chromates als Bleichromat führt zu keinen genauen und brauchbaren Werten, da die unter diesen und ähnlichen Versuchsbedingungen ausfallenden Niederschläge niemals reines Bleichromat der Zusammensetzung PbCrO₄ sind, sondern stets wechselnde Mengen basischer Bleichromate, häufig auch Alkalichromat enthalten, wie jüngst M. Gröger (Ztschrft. f. anorg. Chem. **109**, 226, 1919) gezeigt hat; jedoch ist in den Niederschlägen praktisch das gesamte Chrom als Chromat enthalten.

²⁾ Ztschrft. f. phys. Chem. **89**, 303 (1915).

bei Gegenwart eines Überschusses der fällenden Bleiverbindung weit löslicher. In der Tat konnte durch einige orientierende Löslichkeitsversuche festgestellt werden, dass die Löslichkeit von PbCrO_4 sowohl mit steigender Essigsäure- als auch Natriumacetatkonzentration nicht unwesentlich ansteigt¹⁾. Sie bleibt aber doch bei den gewöhnlich vorliegenden Konzentrationsverhältnissen der zu fällenden Chromatlösungen so gering, dass sie, wie ja auch aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, kaum merklich ins Gewicht fällt. Die Filtrate der einzelnen Bleichromatfällungen wurden natürlich genau untersucht. Nach Entfernung des überschüssigen Bleis liessen sich nur in einzelnen Fällen höchst unbedeutende Spuren von Chrom qualitativ nachweisen.

Tabelle III.

Nummer des Versuches	Angewendete Menge der $\frac{100}{250}$ verdünnten ChromatstammLösung <i>ccm</i>	Zu ihrer Titration wurden verbraucht <i>ccm</i> der $\sim 0,05$ n-Thiosulfatlösung	Im Mittel also
1 a	25,00	19,62	19,61
1 b	25,00	19,60	
1 c	25,00	19,63	
1 d	25,00	19,59	
1 e	25,00	19,60	
1 f	25,00	19,61	
2 a	25,00	19,61	19,60
2 b	25,00	19,62	
2 c	25,00	19,58	
2 d	25,00	19,60	
3 a	25,00	20,98	20,97
3 b	25,00	20,96	
3 c	25,00	20,97	
4 a	25,00	20,95	20,96
4 b	25,00	20,97	
4 c	25,00	20,95	

¹⁾ Niederschläge, welche unter den Bedingungen der analytischen Fällung erhalten waren, wurden in der Siedehitze mit Lösungen steigender Essigsäure- und Natriumacetatkonzentration behandelt. Nach dem Erkalten und längerem Stehen und darauf erfolgter Filtration wurde in den Filtraten das vorhandene Blei kolorimetrisch bestimmt. Aus den gefundenen Bleimengen liess sich der Bleichromatgehalt errechnen. Das Verfahren ist nicht fehlerfrei und gibt selbstverständlich nicht mehr als nur Anhaltspunkte.

Durch die in Tabelle III zusammengestellten Versuche wurde die entwickelte Bestimmungsmethode auf einem etwas anderen Wege nachkontrolliert, wobei gleichzeitig durch Verwendung grösserer Chrommengen der durch die Löslichkeit des Bleichromates bedingte Fehler auf einen minimalen Betrag herabgedrückt werden sollte. Hierbei nun wurde folgendermaßen verfahren: Es wurden viermal je 100 *ccm* der 0,1 n-Chromatstammlösung abpipettiert und zwei dieser Proben direkt auf 250 *ccm* im Normalkolben aufgefüllt (Versuchsreihe 1 und 3). Die beiden anderen Proben wurden mit Äthylalkohol und etwas konzentrierter Salzsäure reduziert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die in Wasser wieder gelösten Rückstände wurden mit einer etwas grösseren als zur Auflösung der zuerst entstehenden Niederschläge hinreichenden Menge 2 n-NaOH versetzt und dann oxydiert, und zwar bei Versuch 2 durch Einleiten von Chlor, bei Versuch 4 mit Bromwasser. Die vollständig oxydierten Flüssigkeiten wurden kurze Zeit noch auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt und in ihnen das Chromat als Bleichromat gefällt. Die abfiltrierten Bleichromatniederschläge wurden von der glatten Membran in das Fällungsbecherglas zurückgespült, mit 100 *ccm* n-HCl unter Erwärmen gelöst und die Lösungen in 250 *ccm*-Normalkolben gebracht. Nach dem Erkalten wurde mit n-HCl bis zur Marke aufgefüllt. Während des Erkalteschied sich chromatfreies Bleichlorid aus, dessen Volumen jedoch, wie eine einfache Überschlagsrechnung lehrt, selbst im ungünstigsten Falle keinen nennenswerten Fehler in die Analyse hineinbringen kann. Von dem Inhalt der Messkolben wurden dann jedesmal 25 *ccm* abpipettiert und deren Chromatgehalt nach Bunsen-Farsoë jodometrisch, bzw. mittels ungefähr 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Vergleichbar sind die Ergebnisse der Versuchsreihen 1 und 2, sowie die von 3 und 4. Durch die Resultate werden im wesentlichen die Folgerungen bestätigt, welche im Anschluss an Tabelle II gezogen wurden.

IV. Schlussworte.

In den vorhergehenden Ausführungen ist durch die Besprechung einer Reihe von Beispielen der Nachweis zu erbringen versucht worden, dass sich durch eine geeignete Kombination der Membranfiltermethoden mit der Titrieranalyse einmal schon länger gebräuchliche, maßanalytische

Verfahren in kürzerer Zeit als bisher und obendrein unter Ausschaltung gewisser durch Verwendung der Papierfilter bedingter Fehlerquellen vollenden lassen, und dass ferner hierdurch einige neue, bisher kaum übliche Methoden mit gemeinsamen Merkmalen bequem durchführbar gestaltet werden können.

Die Anwendung der Leitfähigkeitstiteration in der Fällungsanalyse.

Von

J. M. Kolthoff.

I. Allgemeine Betrachtungen.

1. Einleitung.

In Fortsetzung meiner Studien über die Anwendung der Leitfähigkeitstiteration in der Neutralisationsanalyse¹⁾ werden in dieser Mitteilung die Resultate meiner Untersuchungen über die Anwendung der Leitfähigkeitsmeßmethoden in der Fällungsanalyse beschrieben. Wie wir sehen werden, kann dieses Thema experimentell nicht einfach so erschöpfend behandelt werden, wie die Neutralisationsanalyse, weil hier mehrere Komplikationen eintreten. Man kann ja jede Reaktion, bei welcher eine Fällung oder Komplexbildung stattfindet, darauf untersuchen, inwieweit sie die Grundlage der Leitfähigkeitstiteration bilden kann. Dabei muss eingehend untersucht werden, ob die Titeration eines Stoffes auch bei Anwesenheit von anderen Substanzen ohne Trennung gute Resultate ergibt. Ich habe die praktisch wichtigsten Bestimmungen in dieser Hinsicht untersucht. Es wurde einerseits die Verwendung von Silber-, Quecksilber-, Blei- und Bariumsalzlösungen zur Bestimmung von Anionen studiert und andererseits die Verwendung von Sulfaten — Chromaten — Oxalaten — Ferrocyaniden — Ferricyaniden — Nitroprussiden zur Bestimmung von Kationen.

2. Fehlerquellen.

Der Mitteilung der Ergebnisse der verschiedenen einzelnen Untersuchungen seien einige allgemeine Betrachtungen über die Theorie der Leitfähigkeitsfällungsanalysen vorausgeschickt. In erster Linie hebe ich hervor, dass Dutoit, der viele verdienstliche Arbeiten über die Anwendung der Leitfähigkeitstiterationen geliefert hat, schon auf die Genauigkeit derselben hingewiesen und allgemeine Regeln abgeleitet

¹⁾ Kolthoff, Ztschrft. f. anorg. Chem. 112, 1, 97, 155 (1920).