

und der neutralen Carbonate des Baryums, Calciums und Zinks, die ausschliesslich oxydirend wirken, zum Theil allerdings nur schwach aber immerhin noch bemerkbar, namentlich bei langsamem Zutropfenlassen der Thiosulfatlösung, wodurch der Einfluss jener letzteren Substanzen meist ganz bedeutend verstärkt wird. Das Ammoniumbicarbonat nimmt eine ganz ausnahmsweise Stellung ein, wie auch die übrigen Ammoniumverbindungen, da es viel bedeutender und in einer von den übrigen Bicarbonaten sehr verschiedenen Art einwirkt. Es ist zweifellos, dass auch noch andere als die hier angeführten und untersuchten Hydroxyde und Carbonate in ähnlicher Weise auf Jod und Thiosulfat wirken werden.

(Der specielle Theil folgt im nächsten Hefte.)

## Ueber die Definition der Normallösungen der titrimetrischen Methoden.

Von

**C. Marx.**

Durch die Veröffentlichungen von W. Fresenius\*) und von B. Tollens\*\*) sehe auch ich mich veranlasst, mich über die Normallösungen der Titrimethode zu äussern.

Auch ich konnte mich nicht mit den Vorschlägen von Cl. Winkler in seinem 1883 erschienenen Buch: »Die Maassanalyse nach neuem titrimetrischem System« befreunden und fast hätte ich bedauern mögen, dass durch dessen Vorschläge in Zukunft eine Unsicherheit darüber entstehen werde, welche Concentration man einer als Normallösung bezeichneten Flüssigkeit gegeben habe, während bis dahin sowohl bei den Chemikern der alten wie der neuen Schule in dieser Beziehung Uebereinstimmung herrschte, welche ohne sehr triftige Gründe nicht gestört werden sollte. Die Gründe Winkler's schienen mir aber nicht dringend genug zu sein, vom alten Mohr'schen System im Wesentlichen abzugehen.

Sicher ist ja, dass man heute die Definition für Normallösungen nicht mehr so geben kann, wie sie von Mohr ausgesprochen worden ist, da, wie Fresenius sich ausdrückt, »der Aequivalentbegriff an und für sich in der heutigen chemischen Denk- und Ausdrucksweise nicht vorkommt«, von ihm ist also abzustehen.

\*) Diese Zeitschrift 25, 205.

\*\*) Diese Zeitschrift 25, 363.

In den zwanzig Jahren, seit denen ich im chemischen Unterricht die Aequivalentformeln verlassen habe, suchte ich den Studirenden durch nachstehende Auffassung klar zu machen, welche Concentration den Normallösungen zu geben sei, und ich fand, dass sie sich sehr rasch zurecht gefunden haben.

Da jede titrirte Lösung eine bestimmte absolute Gewichtsmenge an wirksamer Substanz enthalten muss, so halte ich es für angezeigt, nicht von Atom- und nicht von Moleculargewicht bei der Definition der Normallösungen zu sprechen, sondern ich lege dem System die Beziehung des Reagenses zu 1 *g* Wasserstoff zu Grunde.

Für die Alkalimetrie und Acidimetrie drücke ich mich in folgender Weise aus:

1. 1 Liter einer Normalsäure enthält so viel Säure, dass diese 1 *g* basischen Wasserstoff enthält.
2. 1 Liter einer Normallauge enthält eine solche Menge Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Ammoniak u. s. w., dass dieselbe 1 *g* basischen Wasserstoff einer Säure zu ersetzen vermag.

Für die Oxydationsanalysen sage ich:

3. Eine normale Oxydationsflüssigkeit enthält in 1 Liter so viel des Oxydationsmittels, dass dessen in Reaction tretender Sauerstoff 1 *g* Wasserstoff zu Wasser oxydiren könnte.
4. Eine normale Reduktionsflüssigkeit ist eine solche, von welcher 1 Liter dieselbe Reduktionsfähigkeit wie 1 *g* Wasserstoff hat.

Für die jodometrische Methode gilt:

5. Eine normale Jodlösung enthält in 1 Liter so viel in Reaction tretendes Jod, dass dieses 1 *g* Wasserstoff zu binden vermöchte.

Auch für andere Bestimmungsmethoden lässt sich auf dieser Grundlage ein entsprechender Ausdruck finden, z. B.:

6. Eine Normalsilberlösung, welche zur Bestimmung des Chlorgehalts in Chloriden und dergleichen zu dienen bestimmt ist, wird in 1 Liter so viel Silber zu enthalten haben, als nöthig ist, um 1 *g* Wasserstoff im Chlorwasserstoff zu ersetzen.
7. Eine Normalrhodanlösung für die Silberbestimmung enthält in 1 Liter so viel Rhodanverbindung, dass deren Rhodangehalt mit 1 *g* Wasserstoff zu Rhodanwasserstoff zusammentreten könnte.

Einige Beispiele mögen das Gesagte noch weiter erläutern.

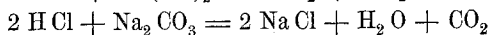
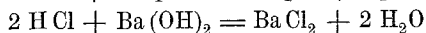
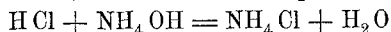
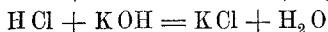
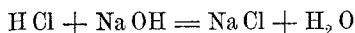
ad 1. Chlorwasserstoff (HCl) enthält in 36,5 Gewichtstheilen 1 Gewichtstheil basischen Wasserstoff, d. h. um 1 *g* basischen Wasser-

stoff zu haben, müssen 36,5 g Chlorwasserstoff angewendet werden. 1 Liter Normalsalzsäure muss also 36,5 g Chlorwasserstoff enthalten.

Ein Molecül Schwefelsäure ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ ) enthält 2 Atome basischen Wasserstoff, also enthalten 98 Gewichtstheile Schwefelsäure 2 Gewichtstheile basischen Wasserstoff, beziehungsweise 98 g Schwefelsäure enthalten 2 g basischen Wasserstoff oder um 1 g basischen Wasserstoff zu haben müssen 49 g Schwefelsäure in Anwendung kommen; 1 Liter Normal-schwefelsäure muss also 49 g Schwefelsäure enthalten.

1 Molecül krystallisirte Citronensäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$ ) enthält 3 Atome basischen Wasserstoff, woraus sich ergibt, dass 210 Gewichtstheile krystallisirte Citronensäure 3 Gewichtstheile basischen Wasserstoff, beziehungsweise 210 g krystallisirte Citronensäure 3 g basischen Wasserstoff enthalten; auf 1 g basischen Wasserstoff kommen also 70 g krystallisirte Citronensäure, welches Gewicht für 1 Liter Normalcitronensäure abgewogen werden muss.

ad 2. Nach den Gleichungen:



ersetzen 40 Gewichtstheile Natriumhydroxyd oder 56,1 Gewichtstheile Kaliumhydroxyd oder 35 Gewichtstheile Ammoniumhydroxyd, worin 17 Gewichtstheile Ammoniak, 1 Gewichtstheil basischen Wasserstoff; ferner ersetzen 171 Gewichtstheile Baryumhydroxyd oder 106 Gewichtstheile Natriumcarbonat 2 Gewichtstheile basischen Wasserstoff, also braucht man, um 1 g basischen Wasserstoff zu ersetzen, 40 g Natriumhydroxyd, 56,1 g Kaliumhydroxyd, 35 g Ammoniumhydroxyd, beziehungsweise 17 g Ammoniak, 85,5 g Baryumhydroxyd, 53 g Natriumcarbonat, welche Gewichtsmengen folglich auch in 1 Liter einer Normallösung dieser Körper enthalten sein müssen.

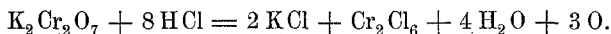
ad 3. Wie viel Kaliumdichromat muss für 1 Liter Normallösung abgewogen werden?



295,2 Gewichtstheile Kaliumdichromat vermöchten 6 Gewichtstheile Wasserstoff zu oxydiren oder 6 g Wasserstoff könnten durch 295,2 g Kaliumdichromat oxydirt werden. Folglich braucht man, um 1 g Wasser-

stoff zu oxydiren,  $\frac{295,2}{6} = 49,2 g$  Kaliumdichromat, das ist die Gewichtsmenge, welche für 1 Liter Normallösung abzuwägen ist.

Da 1 g Wasserstoff zur Oxydation 8 g Sauerstoff braucht, so wird also 1 Liter einer Normal-Oxydationsflüssigkeit 8 g in Reaction tretenden Sauerstoff enthalten müssen, folglich wird man auch schliessen können:

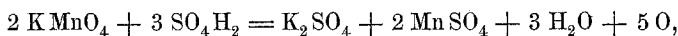


295,2 g Kaliumdichromat enthalten 48 g in Reaction tretenden Sauerstoff, für 8 g desselben braucht man also  $\frac{295,2}{6} = 49,2 g$  dieses Salzes, was das Gewicht für 1 Liter Normallösung ist.

Für das Kaliumpermanganat ergibt sich für das Titriren in saurer Lösung:

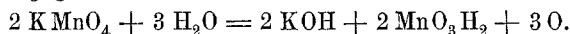


oder



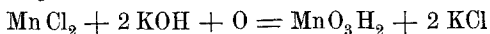
das heisst  $2 \times 158,1 g$  Kaliumpermanganat könnten 10 g Wasserstoff oxydiren, 1 g Wasserstoff wird also durch  $\frac{2 \times 158,1}{10} = 31,62 g$  Kaliumpermanganat oxydirt oder  $2 \times 158,1 g$  des Salzes lassen  $5 \times 16 = 80 g$  Sauerstoff in Reaction treten, also um 8 g reactionsfähigen Sauerstoff zu haben, braucht man  $\frac{2 \times 158,1}{10} = 31,62 g$  Kaliumpermanganat, das ist die Menge für 1 Liter Normalpermanganatlösung.

Wenn nun aber das Reagens unter veränderten Verhältnissen verschiedenen Wirkungswerth hat, so muss 1 Liter Normallösung für diese verschiedenen Werthe auch verschiedene Mengen des Reagenses enthalten, zum Beispiel wird bei der Bestimmung des Mangans in Manganosalzlösungen mittelst einer titrirten Kaliumpermanganatlösung in der neutralen Flüssigkeit das Permanganat nicht zu einer Mangano-, sondern zu einer Manganhyperoxydverbindung reducirt, in diesem Fall wird also die Gleichung gelten:



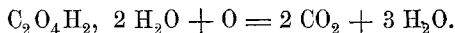
Bei dieser Reaction entsprechen dann  $2 \times 158,1 g$  Kaliumpermanganat 48 g in Reaction tretendem Sauerstoff, für 8 g desselben braucht man dann  $\frac{2 \times 158,1}{6} = 52,7 g$  Permanganat, welche Menge also in diesem Fall für 1 Liter Normallösung abzuwägen wäre.

1 Liter dieser Lösung würde beim Titiren der Manganolösung wie viel Mangan entsprechen?



wird in diesem Fall als Gleichung gelten können, da die Manganoverbindung zu Manganhyperoxydverbindung oxydirt wird. 55 Gewichtstheile Mangan im Manganosalz werden also durch 16 Gewichtstheile in Reaction tretenden Sauerstoff angezeigt, 8 g Sauerstoff werden also  $\frac{55}{2} = 27,5$  g Mangan entsprechen, das heisst 1 Liter der letzteren Permanganatlösung wird 27,5 g Mangan im Manganosalz anzeigen.

ad 4. Für die Oxalsäure als reducirend wirkendes Agens gilt die Gleichung:



126 g Oxalsäure werden durch 16 g Sauerstoff oxydirt, 63 g also durch 8 g Sauerstoff, gleich der Menge, durch welche 1 g Wasserstoff oxydirt wird. Die Normal-Oxalsäurelösung, als Reductionsmittel verwendet, wird also 63 g krystallisirte Oxalsäure enthalten müssen, wie die Lösung zur Alkalimetrie.

ad 5. 127 g Jod können sich mit 1 g Wasserstoff verbinden, folglich hat 1 Liter Normal-Jodlösung 127 g in Reaction tretendes Jod zu enthalten.

ad 6 u. 7. 108 g Silber vermögen im Chlorwasserstoff 1 g Wasserstoff zu ersetzen, also wird 1 Liter Normal-Silberlösung 108 g Silber zu enthalten haben.

Da eine Rhodangruppe sich mit 1 Atom Wasserstoff zusammen lagern könnte und in 1 Molecül Rhodankalium oder in 1 Molecül Rhodan ammonium eine Rhodangruppe sich befindet, so wird 1 Gewichtstheil Wasserstoff 97,1 Gewichtstheilen Rhodankalium oder 76 Gewichtstheilen Rhodan ammonium entsprechen, oder es sind für 1 Liter Normal-Rhodanlösung die 1 g Wasserstoff entsprechende Menge dieser Rhodanide abzuwägen, das heisst 97,1 g Rhodankalium oder 76 g Rhodan ammonium.

Was unter  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{100}$  Normallösung zu verstehen ist, geht schon aus der Bezeichnung hervor.

Nach meiner Meinung stellt die obige Auffassung das System übersichtlich dar, namentlich werden die Berechnungen der Analysen leicht überschaut, und unnöthige Umwege vermieden, wenn stets an die für die Concentration der Normallösungen zu Grunde gelegte Wasserstoffmenge von 1 g gedacht wird.