

Ueber die Hilfsmittel, welche es ermöglichen, die Wildenstein'sche Schwefelsäure-Bestimmungsmethode sehr allgemein anzuwenden<sup>1)</sup>;

von

Dr. E. Fleischer.

Die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure hat bis jetzt in den Laboratorien wenig Eingang gefunden. Man zieht es meist vor, diesen Körper aus saurer Lösung mit Chlorbaryum zu fällen und in dem ausgewaschenen, getrockneten und geglühten Niederschlage seine Menge durch Wägung zu berechnen. Diese gewiss vorzügliche Methode leidet aber, wie so viele gewichtsanalytische Verfahren, an einigen Inconvenienzen.

Bei kleinen Mengen sind hier die Glühverluste und das Gewicht der Filteraschen störend. Was die Fällung selbst betrifft, so ist die Bildung der reinen Verbindung bei Gegenwart grosser Mengen von Alkalien oder bei starkem Chlorbaryum-Ueberschuss schwierig, da bekanntlich der schwefelsaure Baryt mechanisch etwas von diesen Substanzen niederreisst und sie sich beim Auswaschen nur mühsam entziehen lässt. Besonders unangenehm ist dies bei Gegenwart gelöster Kieselsäure, oder bei Anwesenheit von löslichen Fluosilicaten; weil man alsdann nie richtige Resultate erhält, wenn nicht vorher diese Substanzen abgeschieden werden, was immerhin ziemlich zeitraubend ist. Man sollte deshalb stets (wie dies Fresenius schon angegeben hat) den geglühten schwefelsauren Baryt auf seine Reinheit prüfen.

Es würde zu weit führen, alle die Schwierigkeiten, welche bei Ausführung dieser Methode eintreten können, zu beschreiben; vielmehr wollte ich nur nachweisen, dass sie, so einfach sie erscheint, doch in vielen Fällen (so auch bei Gegenwart der löslichen Ferrocyanverbindungen)

<sup>1)</sup> In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte und Formeln gebraucht.  
(Die Red.)

längere Trennungsanalysen verlangt und mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden muss, wenn man scharfe Resultate verlangt.

Von den maassanalytischen Bestimmungsmethoden der Schwefelsäure halte ich die von Mohr herrührende, welche den Barytüberschuss als  $\text{BaO CO}_2$  alkalimetrisch und die von Wildenstein, welche ihn durch Titriren mit Probekalichromatlösung ermittelt, als die besten.

Der Umstand, dass der chromsaure Baryt in ammoniakalischer Lösung auch bei Gegenwart von Ammon- oder Metallsalzen so unlöslich ist, dass das Filtrat von Schwefelsäure nicht getrübt wird; während andererseits die meisten übrigen Basen darin löslich sind, schien mir geeignet, die Wildenstein'sche Methode, welche bisher nur für die Salze der Alkalien ausführbar war, auch einer allgemeineren Anwendung zugänglich zu machen.

Zu diesem Zwecke war es nöthig, ein Reagens zu finden, welches die kleinsten Mengen Chromsäure nachweist, ohne natürlich durch die Gegenwart des abgeschiedenen chromsauren Baryts oder anderer sich in Lösung befindender Salze benachtheiligt zu werden. In Folgendem wird davon weiter die Rede sein.

#### Darstellung der Titerflüssigkeiten.

Zur Ausführung der Wildenstein'schen Methode bedarf man zweier titrirter Flüssigkeiten: eine Kaliumchromat- und eine Chlorbarium-Probeklösung. Ich halte es für am geeignetsten, dieselben gleichwirkend und viertel-normal zu machen, so dass jedes Cc. Chlorbariumlösung 10 Mgrm.  $\text{SO}_3$  entspricht und von einem gleichen Maass Chromatlösung ausgefüllt wird.

Für die Darstellung der Chromatlösung löst man annähernd 20 Grm. doppelt-chromsaures Kali in einem Liter destillirten Wassers auf, am besten so, dass man die Literflasche mindestens 10 Cc. über die Marke füllt.<sup>1)</sup> Das chromsaure

<sup>1)</sup> Es wäre sehr zweckmässig, wenn die Literflaschen stets so eingerichtet wären, dass sie 1030 Cc. fassen, damit man mit dem Ueberschuss die Untersuchung auf den Gehalt vornehmen und danach dann

Kali muss natürlich völlig schwefelsäurefrei sein, also in salzsaurer Lösung von Chlorbarium nicht getrübt werden. Ein solches Salz ist aus dem rohen leicht zu erhalten, wenn man es in seinem vierfachen Gewicht destillirten Wassers im Sieden löst, dann etwa  $\frac{1}{1000}$  festes Chlorbarium (vom Gewicht des Chromats) aufgelöst hinzufügt und filtrirt. Das Filtrat liefert beim Erkalten ganz schwefelsäurefreie Krystalle, die wie üblich von Mutterlauge getrennt und mit kaltem destillirtem Wasser oder reiner Chromatlösung ausgewaschen und erst auf dem Wasserbade, zuletzt im Sandbade bei etwa 200°, getrocknet werden können.

Die in dem Literkolben befindliche gehörig umgeschüttelte Chromatlösung wird nun auf ihren Chromsäuregehalt geprüft. Dies geschieht sehr genau durch schwefelsaure Eisenoxydullösung und Chamäleon. Dabei verfähre ich folgender Maassen:

Zuerst werden 10 Cc. Chromatlösung herauspipettirt und mit etwas Schwefelsäure nach gehöriger Verdünnung angesäuert; alsdann eine Auflösung von 2,1 Grm. Eisendoppelsalz in stark mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser zugefügt und darauf der Eisenüberschuss durch Chamäleon ermittelt. Zieht man diesen von 0,300 Grm. ab und multiplicirt den Rest mit 0,596, so erhält man die Menge der Chromsäure. Da nun letztere in 10 Cc. 0,125 Grm. betragen soll, so hat man nur nöthig, für jedes mehr gefundene Milligramm 8 Cc. auf den nun richtig zu füllenden Liter zuzufügen.

Es sei erwähnt, dass bei der eben beschriebenen Chamäleontitrirung die Endreaction am schärfsten sichtbar wird, wenn man ziemlich stark ansäuert, weil alsdann die störende dunkelgrüne Farbe des Chromoxyds bedeutend zurücktritt. Dass man mit Eisenvitriollösung beliebigen Gehalts, wovon zwei Mal gemessene Mengen titirt werden, ebenfalls die Bestimmung ausführen kann, versteht

---

leicht den eingestellten Liter Probelösung nach Erforderniss verdünnen kann.

sich von selbst; jedoch ist in der That das von Mohr eingeführte Eisendoppelsalz eine treffliche und zuverlässige Titirsubstanz, wenn man nur Sorge trägt, möglichst unverwitterte und blasse Krystalle abzuwägen.

Nachdem in dieser Weise die Chromatlösung<sup>1)</sup> genau auf  $\frac{1}{4}$  Normal eingestellt worden, wird danach die Chlorbariumlösung justirt, welche man durch Auflösen von reichlich 32 Grm. gut krystallisirtem Chlorbarium in 1020—1030 Cc. destillirtem Wasser bereitet. Hierbei ist zu beachten, dass die Lösung oft unklar wird, weshalb es passend ist, das gewogene Salz in wenig heissem, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem destillirtem Wasser zu lösen und in den bereits mit etwas Wasser gefüllten Literkolben abzufiltriren und dann auf reichlich einen Liter zu verdünnen.

Bei der Vergleichung der beiden Flüssigkeiten wird nun gerade so verfahren, wie bei der Wildenstein'schen Schwefelsäurebestimmung; um aber recht genaue Resultate zu erhalten, empfehle ich folgende Ausführung:

Man bringt etwa 100 Cc. destillirtes und mit schwefelsäurefreiem Ammon stark versetztes Wasser zum Kochen, fügt alsdann einige Tropfen Chlorcalciumlösung (die natürlich gypsfrei sein muss) hinzu, um alle Kohlensäure abzuscheiden, und nimmt siedend vom Feuer. Darauf bringt man 20 Cc. der Chlorbarium- und eben so viel ebenfalls pipettirte Chromatlösung hinzu, rührt stark um und erwärmt nochmals zum Sieden. Hierauf wird vom Feuer genommen und aus einer Quetschhahnbürette so lange unter jedesmaligem Umrühren und (dem rasch erfolgenden) Absetzenlassen Chromatlösung zweitropfenweise hinzugefügt, bis die über dem Niederschlage stehende

---

<sup>1)</sup> Wildenstein wendet eine ammoniakalische Kalibichromatlösung an, was ich aber für unnöthig und bedenklich halte, insofern eine solche Lösung einerseits mit der Zeit bei nicht ganz reinem Ammon reducirt wird, andrerseits aber Kohlensäure enthalten, oder aufnehmen kann, wodurch leicht Fehler bei den Titirungen entstehen. Aus letzterem Grunde verwerfe ich auch neutrale Chromatlösungen als Titerflüssigkeiten.

Flüssigkeit bei auffallendem Licht gelb oder richtiger grünlichgelb erscheint. Die hierzu verbrauchten Cc. Chromatlösung (nämlich die aus der Bürette) multiplicirt man mit 50 und erhält so die Anzahl Cc. Wasser, welche dem nun genau einzustellenden Liter Chlorbariumlösung hinzu zu fügen sind.

Dass man beide Flüssigkeiten nochmals in der genannten Weise vergleiche, ist natürlich ebenso als die zeitweise Controle derselben (trotz ihrer Haltbarkeit) zu empfehlen. Es soll nun die Ausführung der Schwefelsäure-Bestimmung unter verschiedenen Umständen beschrieben werden.

a. Bestimmung der Schwefelsäure in ihren Verbindungen mit Alkalien bei Abwesenheit aller übrigen Basen und fast aller derjenigen Säuren, welche durch BaCl aus alkalischer Lösung gefällt werden (Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Kieselsäure, schweflige Säure, Chromsäure und die Säuren des Arsens).

Der hier gedachte Fall ist derjenige, welcher die Wildenstein'sche Methode in ihrer bisherigen Form voraussetzt; weshalb bei ihm dieses Verfahren ohne jede Modification angewendet werden kann. Man übersättigt also die etwas angesäuerte Lösung mit Aetzammon erwärmt zum Sieden, lässt dann so viel Chlorbariumlösung hinzu laufen, bis sicher alle Schwefelsäure gefällt ist und titirt den Ueberschuss mit Chromatlösung bis zur eintretenden Färbung der sich leicht klärenden Flüssigkeit. Das Verfahren liefert ganz vorzügliche Resultate, indem schon 1 Tropfen Chromatlösung ausreicht, um 100—150 Cc. Flüssigkeit nach Ausfällung des Baryts eine sichtbare Färbung zu verleihen, so dass man die Schwefelsäure auf 1 Milligramm genau bestimmen kann. Dass weder Ammonsalze noch die der Alkalien die Fällbarkeit des Barytchromats beeinträchtigen, habe ich bereits erwähnt, dagegen führe ich hier gleich eine stets zu

brauchende Vorsichtsmaassregel an, um Fehler zu vermeiden.<sup>1)</sup>

Man ist fast nie sicher, ein absolut kohlenensäurefreies Ammon zu besitzen. Obgleich sich nun dasselbe leicht durch Zusatz von Kalkwasser herstellen liesse, so halte ich es doch für besser, lieber in medias res die Kohlensäure abzuscheiden. Dies geschieht, indem man vor dem Zusatze von Chlorbarium erst zu der ammoniakalischen schwefelsäurehaltigen Lösung ein paar Tropfen Chlorcalcium oder essigsäure Kalklösung hinzufügt und kocht. Dann nimmt man vom Feuer und titrirt mit Chlorbarium und Chromatlösung die Schwefelsäure, wie ich dies bei der Titerstellung beschrieben habe. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so kann leicht etwas kohlenaurer Baryt niedergeschlagen und da sich dieser kaum oder nur sehr langsam mit dem zuletzt auftretenden geringen Chromatüberschuss umsetzt, so erhält man zu hohe Resultate. Allerdings liesse sich dem Fehler auch durch starken Salmiakzusatz, welcher in der Wärme den kohlenaurer Baryt auflöst, begegnen, doch ziehe ich die directe Abscheidung der Kohlensäure durch Kalksalze als sicherer vor.

Um das Ende der Titrirung, d. h. die Gelbfärbung der klaren Flüssigkeit recht deutlich zu beobachten, gewöhne man sich daran, dieselbe stets mit auffallendem Lichte betrachten, und allenfalls das Becherglas auf einen Porzellanteller oder ein Blatt weisses Papier zu stellen. Das Absetzen des Niederschlages geht um so rascher von statten, je heisser die Flüssigkeit ist und je kräftiger nach jedem Chromatzusatz dieselbe umgerührt wird. Es ist empfehlenswerth, nicht mehr als etwa 150 Cc. Flüssigkeit zu titriren, damit die Verdünnung beim Auftreten der Endreaction bei den Bestimmungen und der Titerstellung nicht zu verschieden sind, somit also auch in

---

<sup>1)</sup> In meiner „Titrimethode als selbstständige quantitative Analyse, Leipzig, J. A. Barth 1871“ habe ich auf S. 61 beschrieben, wie der Baryt bei Gegenwart anderer alkalischer Erden als Chromat getrennt und bestimmt werden kann.

beiden Fällen. der nöthige Ueberschuss an Chromat zur Färbung der Flüssigkeit annähernd derselbe ist.

b. Bestimmung der Schwefelsäure im Bittersalz, Zinkvitriol, Cadmiumvitriol, Nickel-, Kobalt- und Kupfervitriol bei Abwesenheit anderer Basen (ausser den Alkalien) und den sub a. genannten Säuren.

Bittersalz, Zink- und Cadmiumvitriol können, da sie sämmtlich in salmiakhaltigem Ammon löslich sind, diese Lösung farblos ist und sich unwirksam gegen Kalichromat verhält, auf gleiche Weise wie die Alkalisulfate auf ihren Schwefelsäuregehalt geprüft werden. Man hat eben nur nöthig, sie durch Salmiakzusatz in Ammon zu lösen, etwas Chlorcalcium zuzusetzen, zum Sieden zu erwärmen und danu, wie beschrieben, mit Chlorbarium und Chromatlösung zu titriren. Die Resultate fallen sehr übereinstimmend und genau aus, da der chromsaure Baryt ganz vollständig abgeschieden wird.<sup>1)</sup>

Auch die schwefelsauren Salze von NiO, CoO und CuO können bekanntlich durch Salmiakzusatz in ammoniakalische Lösung gebracht werden; jedoch sind solche Lösungen gefärbt und gestatten daher nicht die bisherige Enderscheinung (die Gelbfärbung der Flüssigkeit) zu benutzen. Es handelte sich also darum, eine Reaction aufzufinden, mit welcher man einen kleinen Ueberschuss an Chromat mit Sicherheit und Schärfe nachweisen kann.

Eine solche Reaction fand ich in einer bisher nicht untersuchten Verbindung von chromsaurem Bleioxvd mit basischem Chlorblei. Ob diese Verbindung stets ein und dieselbe Menge basisches Chlorblei, oder hlos ein Gemenge von basischem Bleichromat mit Chlorblei enthält, bedarf, sowie ihre sonstigen Reactionen, weiterer Untersuchungen. Jetzt will ich nur die Art ihrer Bildung und deren für die Analyse wichtigste Eigenschaften beschreiben.

---

<sup>1)</sup> In gleicher Weise kann auch das schwefelsaure Silberoxyd untersucht werden.

Es ist bekannt, dass, wenn eine Lösung von einfach oder doppelt chromsaurem Kali mit einem löslichen Bleisalz im Ueberschuss versetzt wird, sich ein gelber Niederschlag von  $\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$  bildet. Dasselbe geschieht, wenn eine ammoniakalische Chromatlösung durch Bleizucker oder Bleiessig gefällt wird. Der Niederschlag erscheint aber dann mehr orange als gelb. Fügt man nun zu dieser Flüssigkeit, welche noch Blei enthält, etwas Salmiak hinzu, so wird der Niederschlag verändert und nimmt eine fleischrothe, dem Schwefelmangan nicht unähnliche, nur bräunlichere, Farbe an. Diese Veränderung ist um so merkwürdiger, als doch das Bleichromat so gut wie unlöslich, das basische Chlorblei wie es in ammoniakalischer Lösung entsteht, aber weiss mit einem kaum merklichen Stich ins Gelbliche ist. Enthielt die Lösung von vornherein Salmiak, Kalichromat und Ammon, so entsteht durch Bleiessig sogleich jener rothgelbe Niederschlag; enthielt sie aber andere Salze und keine Chloride, so bildet sich nur der bekannte gelbe Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd. Die Bildung des fleischrothen Chromats verlangt immer ammoniakalische Lösung; bringt man daher eine Lösung von Kalichromat, Salmiak und wenig Ammon in einen Ueberschuss von Bleizucker, so entsteht, wenn letztere stark prävalirt, nur die gelbe Verbindung. Es wäre also möglich, dass der rothgelbe Niederschlag auch Ammon enthielte.<sup>1)</sup>

Um nun diese Reaction für die Schwefelsäurebestimmung nutzbar zu machen, kam es einerseits darauf an, ihre Schärfe bei Gegenwart verschiedener Salze zu prüfen, andererseits aber sich eine ammoniakalische Bleilösung herzustellen. Letzteres durfte nicht mit Anwendung von Weinsäure geschehen (da der chromsaure Baryt in weinsäuren Alkalien löslich ist) und hatte insofern seine

<sup>1)</sup> Die Farbe des Chlorbleichromats ist, wenn die Probe aus ungefärbter Flüssigkeit stammt, mehr oder weniger fleischroth; dagegen bei gefärbten Flüssigkeiten mehr schmutzig braungelb. In jedem Falle ist sie aber sehr leicht erkennbar, selbst bei Kupferlösungen, die in 200 Cc. ein Gramm  $\text{CuCl}$  enthalten.



Schwierigkeiten, als die meisten löslichen Bleisalze durch Ammon gefüllt werden. Glücklicherweise besitzt aber der Bleiessig und der Bleizucker die angenehme Eigenschaft, sich ohne Fällung in ammoniakalische Lösung überführen zu lassen. Allerdings ist eine solche Lösung kaum eine halbe Stunde haltbar, jedoch genügt dies für eine Analyse. Ueberdies ist sie so einfach herzustellen, dass eine gewonnene jeden Augenblick durch eine neue ersetzt werden kann. Ihre Bereitung geschieht am Besten dadurch, dass man ein nicht zu kleines Reagensglas etwa zu  $\frac{1}{4}$  mit recht kohlensäurefreiem Aetzammon füllt und dann mit Bleiessiglösung vollgiesst. Die Flüssigkeit bleibt klar und hat einen opalisirenden bläulichen Schein.

Setzt man einen nicht zu kleinen Tropfen dieser Lösung (am besten mit einem Glasröhrchen von 2–3 Mm. Lumen) auf eine weisse Porzellanplatte und fügt ein oder zwei Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali, welche auch nur  $\frac{1}{300000}$  ihres Gewichts Chromsäure und ausserdem nicht zu wenig Salmiak und Ammon enthält, hinzu, so entsteht sogleich jener charakteristische rothgelbe Niederschlag, welcher sogar noch bei 400000facher Verdünnung der Chromsäure wenn auch minder deutlich erscheint. Fügt man einer solchen stark verdünnten Chromatlösung ein paar Tropfen Chlorbariumlösung hinzu und erwärmt zum Sieden, so tritt die Reaction mit der Bleiprobe nicht ein, sondern es bildet sich nur ein fast weisser Niederschlag von Chlorblei. Ein Beweis, dass der chromsaure Baryt von 300000 Theilen dieser Flüssigkeit nicht gelöst wird. Enthielt die Chromatflüssigkeit salpetersaure Salze, Kupferoxyd, Nickel-, Kobalt-, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Magnesia- oder Kalksalze, so wird auch bei ziemlich bedeutenden Mengen dieser Körper die Reaction nicht im Mindesten beeinträchtigt. Auch schwefelsaure, oxalsaure und phosphorsaure Salze (welche übrigens, wie später gezeigt wird, vor der Titrirung abgeschieden werden, oder wie die schwefelsauren, wegen des Chlorbariumzusatzes nicht in Lösung sein können) in nicht zu grosser Menge, verhindern die Bildung des Chlorblei-Chromats eben so

wenig als sie chromsaurer Baryt, welchen der Probetropfen aufgeschlämmt enthält, hervorruft.

Man ist somit in der Lage, mittels dieser Reaction sehr kleine Mengen Chromsäure nachzuweisen, ohne von der Färbung der zu titirenden Flüssigkeit beeinträchtigt zu werden. In Folge dessen lässt sich durch Anwendung derselben die Wildenstein'sche Methode, welche ursprünglich nur für farblose Lösung brauchbar war, auch für die Sulfate des Kupfers, Nickels und Kobalts, nachdem dieselben in ammoniakalische Lösung gebracht worden, ausführen.

Nachdem also die genannten Sulfate in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, fügt man etwas Salmiak hinzu, dann ein paar Tropfen Chlorcalciumlösung, übersättigt mit Ammon und erwärmt zum Sieden. Alsdann wird mit gemessenem Chlorbarium erst alle Schwefelsäure ausgefällt und hierauf so lange (zuletzt zwei tropfenweise) Chromatlösung zutitirt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit der ammoniakalischen Bleilösung auf einer Porzellanplatte zusammengebracht, die charakteristische gelbrothe Färbung giebt. Man kann hierbei zwei oder drei Bleitropfen auf die Platte setzen und diese nach einander mit den Probetropfen prüfen. Da jedoch der chromsaure Baryt sich, wenn auch rasch, so doch nicht augenblicklich bildet, so versäume man nicht, vor dem jedesmaligen Probenehmen stark umzurühren und ein paar Secunden zu warten. Hat man die Reaction einmal erhalten, so rührt man tüchtig um und versucht, ob dieselbe mit einem neuen Beitropfen wieder auftritt. Ist dies der Fall, so ist die Titrirung beendet. Man hat nicht nöthig, für jede Probe einen besonderen Bleitropfen zu verwenden, sondern kann drei bis vier Mal denselben benutzen.

Zum Umrühren der Flüssigkeit ist ein Glasrohr von zwei bis drei Mm. Weite am passendsten, da hiermit sehr bequem ein nicht zu kleiner Tropfen auf die Bleiprobe ohne diese zu berühren, geblasen werden kann. Je näher man dem Ende ist, um so grössere Proben kann man

nehmen; jedoch genügen stets 2—3 Tropfen, um die Endreaction zu zeigen. Ein etwaiges Nachdunkeln der Bleiprobe (was nur stattfindet, wenn die Probe Bleilösung zu wenig Ammon enthielt) lässt man unberücksichtigt. Der erscheinende röthliche Fleck auf dem fast durchsichtigen bläulichen Bleitropfen muss sofort, namentlich bei einigem Bewegen der Probe auftreten, wenn die Titrirung vollendet ist.

Es sei bemerkt, dass bei der Bestimmung des Kupfervitriols die ursprüngliche blaue ammoniakalische Lösung einen grünen Stich annimmt, ja sogar bei kleinen Mengen deutlich grün wird, sobald Chromat im Ueberschuss ist. Sogar ziemlich grosse Mengen ammoniakalischer Kupferlösung nehmen durch wenig chromsaures Kali diese grüne Farbe an. Ich hoffte deshalb, ehe ich die Bleireaction fand, hierin ein Mittel zu treffen, kleine Chromat-Mengen nachzuweisen. Es zeigte sich aber, dass der Uebergang kein scharfer ist und um so schwieriger erkennbar wird, je mehr chromsauren Baryt die Flüssigkeit enthält; weil alsdann die gelbe Farbe des letzteren die blaue des Kupfers in ein schmutziges blaugrün verwandelt.

c. Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart der vorigen Basen, der Thonerde, des Chromoxyds, Eisenoxyduls, Manganoxyduls, der Oxyde des Zinns, Quecksilbers, Wismuths und Antimons; ferner bei Gegenwart der Säuren des Arsens, Phosphors, der Kieselsäure, Oxalsäure und Chromsäure.

Wenn keine organischen Säuren, welche im Glühen verkohlende Rückstände geben, zugegen sind, so lassen sich alle Sesquioxyde, sowie auch Zinnoxid, Wismuth- und Antimonoxid durch Zusatz von essigsaurem Natron im Sieden abscheiden<sup>1)</sup>. Bei Eisenoxydul- oder Mangan-

<sup>1)</sup> Kieselsäure würde hierdurch auch möglicherweise niedergeschlagen werden. Enthält aber auch die zu titrende Flüssigkeit etwas davon, so würde dies zwar das rasche Absetzen, nicht aber die Endreaction mit dem Blei beeinträchtigen.

oxydulsalzen gelingt dies ebenfalls, wenn hierbei noch etwas Bleichnatron hinzugefügt wird. Durch dasselbe Mittel kann auch Oxalsäure in salzsaurer Lösung in Kohlensäure verwandelt werden. Waren Phosphor- oder Arsensäuren zugegen, so fallen diese mit den Sesquioxiden nieder; fehlte es an letzteren, so hat man nur nöthig, etwas Eisenchlorid zuzusetzen. War Chromsäure zugegen, so verwandelt man sie in Oxyd durch etwas Eisenchlorür oder directes Auflösen von ein wenig Eisendrath. Das Chromoxyd wird bekanntlich in essigsaurer Lösung durch Bleichnatron nicht verändert.

Da nun der gebildete Niederschlag aller dieser Substanzen keine Schwefelsäure enthält, so lässt sich dieselbe leicht im Filtrat, welches nur die Salze der sub a und b genannten Basen und des Kalks<sup>1)</sup> enthalten kann, bestimmen. Man hat aber, wie immer bei maassanalytischen Bestimmungen eines gelösten Körpers, so auch hier nicht nöthig, den oft bedeutenden Niederschlag auszuwaschen, sondern verfährt einfach so, dass man die Zersetzung mit etwa 100 Cc. Flüssigkeit vornimmt und das Ganze dann in einen Viertelliterkolben bringt, den man bis zur Marke mit destillirtem Wasser füllt. Nachdem tüchtig umgeschüttelt, werden 100 Cc. in einen Messkolben abfiltrirt, dieses Filtrat dann weiter auf Schwefelsäure nach a oder b titrirt und die gefundene  $\text{SO}_3$  Menge mit  $2\frac{1}{2}$  multiplicirt.

Es ist zu berücksichtigen, dass sowohl Eisenoxydulsalze auch Manganoxydulsalze Chromsäure in ammoniakalischer Lösung reduciren, weshalb ersteres stets als Oxyd, letzteres als Superoxyd vorher, wie beschrieben, abzuscheiden

---

<sup>1)</sup> War viel Kalk und Schwefelsäure zugegen, so dass Gypsausscheidung hätte erfolgen können, so kann man nach der Fällung mit kohlensaurem Ammon übersättigen und etwas stehen lassen, ehe man filtrirt. Auch bei Gegenwart von Thonerde und Chromoxyd ist dies zu empfehlen, wenn nicht gleichzeitig viel Eisenoxyd zugegen war. Uranoxyd fällt man ebenfalls nachträglich mit Ammon oder auch durch phosphorsaures Natron, dessen Ueberschuss man durch essigsäures Eisenoxyd beseitigt.

ist. Ferner ist Zinnchlorür immer erst in Chlorid überzuführen, ehe man die Fällung mit essigsaurem Natron in der Siedehitze vornimmt.

Die Filtration geht sehr rasch von Statten, wenn man, wie Stolba dies empfiehlt, das Filter erst (trocken) zu einer Kugel zusammenballt, etwas reibt und dann auseinander gefaltet in den Trichter legt. Es ist hierbei nothwendig, das Filter vor dem Zusammenballen so zu falten, wie es immer geschieht, wenn man es in den Trichter legt, und die Spitze in die Mitte der Kugel zu bringen; weil sonst leicht ein Zerreißen des Papiere erfolgen kann. So vorbereitete Filter filtriren fast viermal so rasch als andere und halten krystallinische Niederschläge wegen der Ausbreitung der Fasern besser als gewöhnliche zurück.

Auch bei Gegenwart von Quecksilber ist die Methode anwendbar. Schwefelsaures Quecksilberoxyd löst man in Salzsäure und füllt durch Ammon oder kohlsaures Ammon alles Quecksilber aus; im Filtrat bestimmt man die Schwefelsäure nach a. War daher Quecksilberchlorid mit anderen Metallen in Lösung, so füllt man mit essigsaurem Natron und übersättigt mit ätzendem und kohlsaurem Ammoniak, wobei auch alles etwa vorhandene Mangan als Superoxyd abgeschieden wird.

Auf diese Weise gelingt es also, das Wildenstein'sche Verfahren in sehr vielen Fällen anzuwenden. Dass man die schwer löslichen Sulfate durch Kochen mit kohlsaurem Kali (schwefelsaures Bleioxyd durch Digeriren mit doppelt-kohlsaurem Natron oder kohlsaurem Ammon) zersetzen und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmen kann, versteht sich von selbst. Ich beschreibe deshalb jetzt:

d. die Bestimmung der Schwefelsäure in den Schwefelalkalien, schweflig- und unterschwefligsauren Salzen, sowie in den Cyanverbindungen der Alkalien.

Obwohl nur die Schwefelalkalien, nicht die schweflig- oder unterschwefligsauren Verbindungen derselben, die

ammoniakalische Chromatlösung im Sieden reduciren, so halte ich es doch für bedenklich, die Schwefelsäure bei Gegenwart von schwefliger Säure in alkalischer Lösung durch Chlorbarium zu bestimmen, indem eine solche Lösung immerhin (und wäre es aus der Luft) etwas Sauerstoff aufnehmen und dadurch die Menge der Schwefelsäure vermehren würde.

Ich halte es für viel richtiger, derartige Flüssigkeiten mit Salzsäure anzusäuern und alsdann ein paar Körnchen Zink in der Wärme darin aufzulösen. Auf diese Weise gelingt es leicht, alle schweflige Säure zu zerstören; auch lässt sich das sich bildende Schwefelwasserstoffgas sehr gut weg kochen, und man ist so gut wie absolut sicher, dass keine Schwefelsäure gebildet werden kann. Man kocht einige Zeit, damit sich der Schwefel zusammenballe, fügt dann Ammon hinzu und filtrirt. Das alkalische Filtrat enthält nun ausser Spuren von Pentathionsäure keine andere Schwefelverbindung als Schwefelsäure. Dass das darin enthaltene Zink unschädlich ist, habe ich bereits beschrieben; man titrirt also die Schwefelsäure nach a.

Ganz ähnlich wie mit den vorigen Salzen verfährt man auch mit den Cyanverbindungen der Alkalien. Das Cyankalum als solches ist ebenso wie die Ferro- und Ferridcyanalkalien auf ammoniakalische Chromatlösung wirkungslos, und da das Cyankalum sowohl als das reine Ferrocyanalum farblose Lösungen geben, so kann in ihnen die Schwefelsäure nach a bestimmt werden. Das Ferridcyanalum dagegen, welches die Lösungen stark färbt, und ausserdem bei der Bleireaction etwas hinderlich ist, ziehe ich vor zu entfernen.

Zu diesem Zwecke wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert und etwas Zink hinzugefügt und die Reduction in der Wärme so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit fast ganz farblos erscheint. Dann übersättigt man mit Ammon, wodurch alles Ferrocyan als Zinksalz abgeschieden wird, und filtrirt. Das Filtrat behandelt man dann wieder nach a.

## e. Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Weinstein-, Trauben- oder Citronensäure.

Das Verhalten dieser Säuren zu Chlorbariumlösungen bei Gegenwart von Chromsäure ist ein anderes als das der unorganischen Säuren. Während die meisten schwerlöslichen Barytsalze der unorganischen Säuren durch Kalichromat zersetzt werden, findet bei den oben genannten organischen Säuren der umgekehrte Fall statt. Bringt man nämlich in eine Lösung von alkalischem wein- oder citronensauren Ammon etwas Chlorbarium, so bleibt dies gelöst; fügt man nun Kalichromat hinzu, so ändert dies auch nichts, setzt man aber hierauf so viel Chlorbariumlösung hinzu, dass der grösste Theil der organischen Säuren davon gebunden wird, so entsteht eine voluminöse Fällung; die Flüssigkeit bleibt aber gelb von der Chromsäure und enthält auch Baryt, der mit Schwefelsäure daraus niedergeschlagen werden kann.

Es beweist dies, dass der chromsaure Baryt auch in vergleichsweise kleinen Mengen wein- oder citronsaurer Alkalien löslich ist. Da wir nun bis jetzt kein Mittel haben, um diese Säuren ganz vollständig zu fällen, so ist es klar, dass deren Anwesenheit die Wildenstein'sche Methode unmöglich macht, und dass man unter solchen Umständen die Schwefelsäure wohl nicht anders als durch Fällung mit Chlorbarium aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung gewichtsanalytisch bestimmen wird. Es sei jedoch hierbei darauf aufmerksam gemacht, dass man im Stande ist, aus weinsauren Alkalien, selbst bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxyd, den Baryt durch Kochen mit viel kohlensaurem Kali so vollständig abzuscheiden, dass das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat keine oder eine erst nach langer Zeit eintretende sehr unbedeutende Reaction giebt. Weniger vollständig gelingt es bei Anwesenheit von Citronensäure.

Man könnte sonach erst mit gemessener Chlorbariumlösung aus salzsaurer Flüssigkeit die Schwefelsäure abscheiden und aus einem aliquoten Theile des Filtrats auch

den Baryt in dieser Weise als Carbonat niederschlagen. Letzteres wäre dann auszuwaschen, in Salzsäure zu lösen und, nachdem Ammon zugefügt, mit chromsaurem Kali zu titriren, wodurch natürlich eine Schwefelsäurebestimmung ermöglicht würde. Jedoch halte ich es nicht für geeignet, einen sorgfältig auszuwaschenden Niederschlag nochmals aufzulösen und zu titriren, sondern glaube, dass hier die Gewichtsbestimmung des schwefelsauren Baryts entschieden einfacher ist.

### Belege.

Dass die Wildenstein'sche Methode sehr genau ist, wurde bereits von verschiedenen Seiten bestätigt; dass die Einführung meiner Endreaction sie nicht benachtheiligen kann, geht wohl zur Genüge aus dem früheren hervor. Ich beschränke mich daher statt vieler Zahlen nur die Thatsache zu bestätigen, dass ich aus einer Auflösung von je 50 Milligrm. Magnesia, Thonerde, Chromoxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, kohlensaurem Manganoxydul, Eisenoxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, kohlensaurem Nickel- und Kobaltoxydul in gemessener Schwefelsäure, welche mit Salzsäure, Salpetersäure, phosphorsaurem und arsensaurem Natron versetzt wurde, nach c. und b. die Schwefelsäure bestimmt habe, wobei ich statt 1,356 Grm. 1,350 Grm.  $\text{SO}_3$  erhielt und die Analyse nach Auflösung dieser Substanzen in kaum einer halben Stunde beendigte.

Im Allgemeinen kann ich aber aus Erfahrung behaupten, dass bei sorgfältiger Ausführung des Verfahrens in der Regel nur 1—2 Mgrm.  $\text{SO}_3$  zu wenig gefunden werden, ein Resultat, welches wohl auch den strengsten Anforderungen genügt und gewiss geeignet ist, dieser Methode eine vielfache Verwendung zu verschaffen.

---