

SAMMLUNG GÖSCHEN BAND 1002

Maßanalyse

Theorie und Praxis der klassischen und
der elektrochemischen Titrierverfahren

Von

Dr. Gerhart Jander

o. Professor für anorganische Chemie
an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

und

Dr. Karl Friedrich Jahr

a. o. Professor der Analytischen Chemie
an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

II

Sechste Auflage

Mit 24 Figuren



Walter de Gruyter & Co.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

Berlin 1952

**Alle Rechte, einschl. der Rechte der Herstellung von Photokopien
und Mikrofilmen, von der Verlagshandlung vorbehalten.**

Copyright by

**WALTER DE GRUYTER & CO., vormals G. J. Göschen'sche
Verlagshandlung - J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung - Georg Reimer -
Karl J. Trübner - Veit & Comp. - Berlin W 35, Genthiner Str. 13**

Archiv-Nr. 11 10 02

Druck von Lemke, Graph. Kunstanstalt, Berlin

Inhalt des zweiten Bandes.

Zweiter Teil: Die klassischen Methoden der Maßanalyse.....	5
Zweiter Abschnitt: Die Neutralisationsanalysen.....	5
XI. Kapitel: Alkalimetrie und Acidimetrie	5
1. Die Bereitung und Einstellung der Säuren	5
2. Die Bereitung und Einstellung der Laugen	9
3. Die Bestimmung starker und schwacher Basen.....	13
4. Die Bestimmung der Karbonate, sowie die Bestimmung von Hydroxyden und Karbonaten nebeneinander	14
5. Die Bestimmung von Alkalikarbonat und Alkalibikarbonat nebeneinander	16
6. Die Bestimmung der vorübergehenden und der bleibenden Härte des Wassers	16
7. Die Verdrängung schwacher Säuren und schwacher Basen	18
8. Die Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniumsalzen, der Salpetersäure in Nitraten und des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen	20
9. Die Bestimmung starker und schwacher Säuren. Die Gehaltsermittlung von Acetaten und Boraten.....	24
10. Die Bestimmung mehrwertiger Säuren und saurer Salze. Die Titration der Phosphorsäure	27
Dritter Abschnitt: Die Fällungsanalysen	29
XII. Kapitel: Die Grundlagen der Fällungsanalysen	29
1. Der Fällungsvorgang	29
2. Die Änderung der Ionenkonzentration im Verlauf einer Fällungsanalyse. Die Titrationskurven	33
3. Die Methoden der Endpunktsbestimmung	36
XIII. Kapitel: Die hydrolytischen Fällungsverfahren	40
1. Ihre Grundlage und ihre Bedeutung	40
2. Die Bereitung und Einstellung der Kaliumpalmitatlösung	42
3. Die Bestimmung der Gesamthärte und der Magnesiumhärte des Wassers	43
XIV. Kapitel: Die fällungsanalytische Bestimmung des Silbers und die Argentometrie.....	45
1. Die Bereitung und Einstellung der Maßlösungen	45
2. Die Bestimmung des Silbers nach Gay-Lussac	48
3. Die Bestimmung des Silbers und des Kupfers, der Halogenid-, Rhodanid- und Cyanidionen in saurer Lösung nach J. Volhard	50
4. Die Bestimmung der Halogenionen in neutralen Lösungen löslicher Halogenide nach Fr. Mohr	55
5. Die Bestimmung der Halogenid-, der Rhodanid- und der Silberionen nach K. Fajans	57
6. Die Bestimmung der Cyanide nach J. v. Liebig	59
XV. Kapitel: Tüpfelanalysen	60
1. Die Bestimmung des Zinks mit Kaliumferrocyanidlösung..	60
2. Die Bestimmung des Bleis mit Ammoniummolybdatlösung	62

	Seite
Dritter Teil: Die elektrochemischen Methoden der Maßanalyse	64
XVI. Kapitel: Allgemeines über die elektrochemischen Verfahren der Maßanalyse	64
Erster Abschnitt: Die Konduktometrie	67
XVII. Kapitel: Theorie und Praxis der Leitfähigkeitstiteration	67
1. Die Grundlagen der Leitfähigkeitstiteration	67
2. Die Titriervorrichtung	71
3. Die Methoden der Leitfähigkeitsmessung	73
XVIII. Kapitel: Anwendungsmöglichkeiten und Kurventypen konduktometrischer Titrationsen	78
1. Neutralisationsvorgänge	78
2. Konduktometrische Fällungsanalysen	82
3. Leitfähigkeitstiterationen in siedenden Lösungen	83
Zweiter Abschnitt: Die Potentiometrie	85
XIX. Kapitel: Die theoretischen Grundlagen der Potentiometrie	85
1. Elektrodenpotentiale und ihre Abhängigkeit von der Konzentration	85
2. Die Änderung des Elektrodenpotentials im Verlauf potentiometrischer Titrationsen	93
XX. Kapitel: Die Praxis der Potentiometrie	99
1. Die Meßkette	99
2. Die Potentialmessung	103
3. Verschiedene Methoden der praktischen Durchführung potentiometrischer Titrationsen	109
XXI. Kapitel: Beispiele für die Anwendungsmöglichkeit potentiometrischer Titrationsen	112
1. Fällungs- und Komplexbildungsanalysen	113
a) Die argentometrische Einzelbestimmung der Halogenide und des Silbers	113
b) Die Bestimmung der Halogenionen nebeneinander	114
c) Die Bestimmung des Zinks als Kaliumzinkferrocyanid	116
d) Die Bestimmung der Fluorionen	117
2. Neutralisationsanalysen	118
a) Allgemeines	118
b) Indikatorelektroden	120
3. Oxydations- und Reduktionsanalysen	122
a) Die Bestimmung von Eisen und Mangan in einer Titeration	122
b) Die Bestimmung von Zinn und Antimon mit Kaliumbichromatlösung	123
c) Die Bestimmung des Vanadins mit Cerisulfatlösung	124
d) Die Bestimmung von Kupfer und Eisen mit Chromosulfatlösung	125
Anhang: Kurzer Überblick über die Geschichte der Maßanalyse	128
Atomgewichte	133
Sachregister	134

XI. Kapitel:

Alkalimetrie und Acidimetrie.

1. Die Bereitung und Einstellung der Säuren.

Die wichtigsten in der Neutralisationsanalyse als Titerflüssigkeiten dienenden Säuren sind Salzsäure und Schwefelsäure, in zweiter Linie sind Salpetersäure und Perchlorsäure zu nennen. Für manche Zwecke ist Oxalsäure gut geeignet. Alle diese Säuren werden gewöhnlich als $n/5$ - oder $n/10$ -Lösungen verwendet. Die Bestimmung sehr schwacher Basen wird mit 1-n-Säuren durchgeführt.

Bei der Bereitung einer ungefähr 0,2-normalen, starken Säure kann man von den reinen konzentrierten Lösungen des Handels ausgehen, mit einem guten Aräometer deren spezifisches Gewicht messen und die der gemessenen Dichte entsprechende Normalität (bzw. den Prozentgehalt) der konzentrierten Säure einer Tabelle entnehmen, wie eine solche z. B. in den „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker“ von F. W. Küster und A. Thiel zu finden ist. Kennt man so den Gehalt der konzentrierten Säure, dann kann man leicht berechnen, wieviel Kubikzentimeter in einen Meßkolben zu bringen und durch Auffüllen bis zur Marke mit destilliertem Wasser zu verdünnen sind, um eine Lösung von der gewünschten Normalität zu erhalten.

Beispiel: Die verwendete konzentrierte Salzsäure habe das spez. Gewicht 1,190, sei also 12,15 n. Um daraus einen Liter ungefähr 0,2-n-Salzsäure zu bereiten, lassen wir also

$$\frac{1000}{\left(\frac{12,15}{0,2}\right)} = \frac{1000}{60,75} =$$

16,47 ccm aus einer Bürette in den Literkolben einfließen und füllen in der üblichen Weise bis zur Marke auf (gut umschütteln!). Da man bei diesem Verfahren Fehler bis zu 1 $\frac{0}{10}$ machen kann, ist unter allen Umständen noch eine genaue Titerstellung erforderlich.

Salzsäurelösungen definierter Normalität lassen sich nach Raschig auch dadurch bereiten, daß man in eine gewogene Menge reinen Wassers so lange trockenen Chlorwasserstoff einleitet, bis eine dem gewünschten Gehalt entsprechende Gewichtszunahme zu konstatieren ist. Hierbei ist selbstverständlich darauf zu achten, daß durch die beim Einleiten des Chlorwasserstoffs entstehende Wärmeentwicklung kein Wasser verdunstet, und daß vom Chlorwasserstoffentwickler her keine Schwefelsäurenebel mit in die Vorlage gelangen. Wegen dieser Fehlermöglichkeiten ist auch in diesem Falle noch eine genauere Einstellung der Lösung anzuraten.

Aus dem Ergebnis der Titerstellung, die nach einer der unten besprochenen Methoden erfolgen soll, berechnet man dann den Normalfaktor der Säure und benutzt für die Analyse entweder die ungefähr normale Lösung selbst, oder man stellt sich mit Hilfe des Wislicenuskolbens aus der angenähert $\frac{1}{5}$ -normalen eine genau 0,2-normale Lösung her (s. Bd. I, S. 30).

Genau 0,2-n-Oxalsäurelösungen lassen sich direkt durch Auflösen der berechneten Menge von reinstem, lufttrockenem Oxalsäuredihydrat zum Liter darstellen. Ein solches Präparat läßt sich dadurch herstellen, daß man über das fein gepulverte Oxalsäuredihydrat einen Luftstrom leitet, der vorher ein Gemisch von wasserfreier (bei 100° getrockneter) und hydratischer Oxalsäure passiert hatte. Der Wassergehalt des Luftstroms entspricht dann genau der Tension des Dihydrates.

Zur genauen Einstellung der Säurelösungen stehen uns verschiedene Urtitersubstanzen zur Verfügung. Hier sind vor allem Natriumkarbonat, Natriumoxalat und Quecksilberoxyd zu nennen. Wir besprechen:

Die Einstellung der Säuren mit Natriumkarbonat. Das Natriumkarbonat muß genau der Formel Na_2CO_3 entsprechen, darf also kein Natriumhydroxyd oder Natriumbikarbonat enthalten, und muß völlig chlorid-, sulfat- und wasserfrei sein.

Ein solches Präparat läßt sich in folgender Weise gewinnen: Man bereitet sich eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung

von 250 g kristallisiertem Natriumkarbonat und filtriert sie durch ein Faltenfilter in einen größeren Kolben aus Jenaer Glas. Dann leitet man einen langsamen Strom von reinem, mit Natriumbikarbonatlösung gewaschenem Kohlendioxydgas durch die Sodalösung und bringt dadurch reines Natriumbikarbonat zur Ausscheidung. Ein Kühlen der Lösung und ein gelegentliches Umschütteln beschleunigen den Prozeß. Nach etwa 2 Stunden wird das abgeschiedene Salz auf einer Jenaer Glasrittennutsche abgesaugt und mit eiskaltem, kohlen säurehaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Chlorid- und Sulfationen mehr nachzuweisen sind. Nachdem man dann das Salz bei 105° getrocknet hat, bringt man es in einen geräumigen Platintiegel, wägt diesen, und erhitzt den gewogenen Tiegel im Stockschen Aluminiumblock auf 270° bis 300°; dabei soll man den Tiegelinhalt von Zeit zu Zeit mit einem Platindraht intensiv umrühren. Nach etwa einer Stunde unterbricht man die Operation, läßt den Tiegel im Exsikkator, der mit Chlorcalcium frisch gefüllt sein soll, erkalten, und wägt. Man wiederholt schließlich das Erhitzen und Wägen bis zur Gewichtskonstanz. Die so gewonnene titerreine Soda muß in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden.

Zur Titerstellung werden aus einem gut verschleißbaren Wägeläschen hintereinander drei Proben von je 0,3—0,4 g reinsten, wasserfreien Natriumkarbonats in drei Erlenmeyerkolben (Jenaglas!) von 300—400 ccm Inhalt hinein genau abgewogen. Beim Abwägen ist äußerste Vorsicht geboten, denn reinstes, wasserfreies Natriumkarbonat stäubt leicht, andererseits zieht es recht begierig Wasser an. Jede Probe wird in etwa 100 ccm Wasser gelöst, mit 2—3 Tropfen Methylorangefärbung versetzt (nicht zu viel Indikatorlösung nehmen, die ja auch mittitriert werden muß!), und unter dauerndem Umschwenken des Erlenmeyerkolbens so lange mit der Säure titriert, bis der Indikatorfarbton gerade umschlägt, d. h. eben etwas kräftiger orange ist als der einer Vergleichslösung, bestehend aus 125 ccm Wasser und der gleichen Anzahl Tropfen der Methylorangefärbung. Mit diesem Farbumschlag ist aber der Äquivalenzpunkt noch nicht ganz erreicht! Denn die Lösung ist ja an Kohlensäure gesättigt, und ein an Kohlensäure gesättigtes Wasser verändert die Farbe des Methylorange schon ein wenig nach der „sauren“ Farbe hin, wenn auch die Abweichung nur gering ist. Man läßt daher die Lösung zwei bis drei Minuten lang kochen, um die Kohlensäure zu vertreiben, kühlt ab (1) und titriert die nun wieder gelb gefärbte Lösung weiter bis zum eben beginnenden Farbumschlag. Aus der Menge der verbrauchten Säure berechnet

man dann in der üblichen Weise den Titer der Säure bei Verwendung von Methylorange als Indikator. Will man den Titer für die Verwendung von Phenolphthalein als Indikator ermitteln, so gibt man zu der Natriumkarbonatlösung 1–2 Tropfen Phenolphthaleinlösung, titriert in der Kälte bis gerade zur Entfärbung, erhitzt die Lösung 5 Minuten lang zum Sieden und titriert die wieder rote Lösung nochmals bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Diese Operationen werden vorsichtig so lange wiederholt, bis auch bei einem 10 Minuten langen Kochen keine Rosafärbung mehr auftritt. Verwendet man Phenolphthalein als Indikator, so ist das vollständige Auskochen der Kohlensäure unerlässlich; würde man es versäumen, so würde der Säureverbrauch viel zu gering werden, denn Phenolphthalein schlägt schon im schwach alkalischen Gebiet um.

Alle Farbänderungen während der Titration soll man gegen einen weißen Untergrund (weiße Kachel, Porzellanplatte, mattes reinweißes Papier) betrachten und beurteilen!

1 ccm 0,2-n-Säure (Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure usw.) entspricht $\frac{1}{5}$ Milligrammäquivalent, also 10,6 mg Na_2CO_3 .

Die Einstellung der Säuren mit Natriumoxalat. Reinstes wasserfreies Natriumoxalat (s. Bd. I, S. 43) wird auf 330° bis 350° erhitzt. Es zersetzt sich dabei entsprechend der Gleichung:



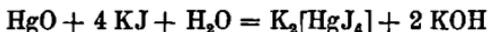
Das Natriumkarbonat wird dann in der eben beschriebenen Weise mit der einzustellenden Säure titriert.

Die Zersetzung der genau abgewogenen Probe (ca. 0,2 g) wird in einem Platintiegel vorgenommen, der entweder, in einer schräggestellten Asbestplatte hängend, über einer kleinen Leuchtgasflamme direkt erhitzt wird — der Tiegel soll bedeckt sein; Flammengase dürfen mit seinem Inhalt nicht in Berührung kommen! — oder aber in einem Stockschen Aluminiumheizblock langsam auf die erforderliche Temperatur gebracht wird. Nach etwa einer halben Stunde ist das Natriumoxalat quantitativ in Natriumkarbonat übergegangen, und wird, wie beschrieben, titriert.

Diese von Sörensen angegebene Methode macht die ausgezeichneten Eigenschaften der Ursubstanz Natriumoxalat auch für die Neutralisationsanalyse nutzbar.

1 ccm 0,2-n-Säure entspricht $\frac{1}{5}$ Milligrammäquivalent, also 13,4 mg $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Die Einstellung der Säuren mit Quecksilberoxyd nach Ince. Diese sehr bequeme Methode zur Einstellung von Säuren beruht darauf, daß Mercurioxyd mit überschüssigem Kaliumjodid und Wasser nach der Gleichung:



das stark komplexe, in verdünnter Lösung nur ganz schwach gelb gefärbte Kaliummercurijodid bildet und gleichzeitig zwei Äquivalente Kaliumhydroxyd in Freiheit setzt, die mit der Säure titriert werden können.

Man verwende reinstes Mercurioxyd. Incez schreibt das gelbe Oxyd vor, doch ist auch das rote verwendbar. Es soll im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden (nicht durch Erhitzen!). Das Quecksilberoxyd darf kein Chlorid enthalten. Ein Sodaauszug aus 1 g darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Opaleszenz zeigen. Auch darf das Präparat kein metallisches Quecksilber enthalten. Eine Lösung von 3 g Mercurioxyd in 10 ccm 4-n-Salzsäure soll vollkommen klar sein. Von dem Herstellungsprozeß des Quecksilberoxyds her darf dem Präparat selbstverständlich auch kein Alkalihydroxyd anhaften. Auch davon hat man sich zu überzeugen. Eine Probe muß sich rückstandslos verflüchtigen lassen. Da Quecksilberoxyd am Licht zersetzt wird, soll es nur im Dunkeln aufbewahrt werden.

Etwa 0,4 bis 0,5 g Mercurioxyd werden genau gewogen und in einem Erlenmeyerkolben mit etwa 6 g reinstem, neutralem Kaliumjodid zusammen in zunächst höchstens (!) 20 ccm Wasser unter Umschwenken und gelindem Erwärmen gelöst. Damit aus der Luft keine Kohlensäure hinzutreten kann, wird auf den Erlenmeyerkolben ein Natronkalkrohr aufgesetzt. Wenn alles Mercurioxyd gelöst ist, wird die Lösung mit ausgekochtem Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt und unter Verwendung von Methylorange oder Phenolphthaleïn als Indikator mit der einzustellenden Säure titriert.

Die Methode ist äußerst bequem und auch wegen der vorzüglichen Titereigenschaften des Quecksilberoxyds — hohes Äquivalentgewicht, nicht hygroskopisch, exakte Zusammensetzung — sehr zu empfehlen.

1 ccm 0,2-n-Säure entspricht $\frac{1}{5}$ Milligrammäquivalent, also 21,66 mg HgO.

2. Die Bereitung und Einstellung der Laugen.

Die für acidimetrische Bestimmungen verwendeten verdünnten Laugen, meistens n/5- bzw. n/10-Natronlauge oder Kalilauge, sollen möglichst karbonatarm sein, da die Anwesenheit der Kohlensäure die Färbung des Methylorange,

ganz besonders aber die Farbe des im schwach alkalischen Gebiet umschlagenden Phenolphthaleins deutlich beeinflußt; besonders bei der Titration mit Phenolphthalein als Indikator verbraucht eine karbonathaltige Lauge weniger Kubikzentimeter der gleichen Säure als eine kohlenstofffreie Lauge, mit anderen Worten, die Titration ergibt nicht den wahren Äquivalenzpunkt. Daraus ergeben sich zwei Forderungen für die Bereitung und Benutzung eingestellter Laugen: 1. die Lauge soll von Anfang an möglichst karbonatarm bzw. ganz karbonatfrei sein, und 2. die Lauge muß so aufbewahrt werden, daß sie keine Kohlensäure aus der umgebenden Luft anziehen und dadurch an Titer verlieren kann.

Dieser letzten Forderung läßt sich immer dadurch genügen, daß man die Lauge in einer geräumigen Vorratsflasche aus Jenaer Glas aufhebt, die, wie Fig. 1 zeigt, durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung dieses Stopfens reicht die mit einem seitlichen Ablaufhahn versehene Bürette bis auf den Boden der Flasche, während durch die zweite Öffnung ein kurzes, knieförmig gebogenes Glasrohr führt, an das sich, unter Zwischenschaltung eines Natronkalkröhrchens, ein Gummiballgebläse anschließt. Die Bürette läßt sich gegen die Vorratsflasche durch einen Glashahn abschließen und trägt oben ebenfalls ein Natronkalkröhrchen zum Schutz gegen die Kohlensäure der Luft. Öffnet man den Hahn zur Vorratsflasche, so kann man die Bürette mit Hilfe des Gummigebläses füllen. Damit nicht aus der Lauge bei längerem Stehen der ganzen Apparatur Wasser in die Natronkalkröhrchen hineindestillieren kann (wodurch der Laugentiter zunehmen würde), werden diese durch zwischengeschaltete Quetschhähne von der Vorratsflasche abgeschlossen, solange die Apparatur nicht in Gebrauch ist.

Eine für die weitaus meisten praktischen Zwecke genügend karbonatarmer ungefähr 0,2-n-Natronlauge erhält man auf folgende Weise: Man wägt 9—10 g reinsten Natriumhydroxyds (e natrio!) in Pastillenform roh auf einer Handwaage ab, spült sie in einer Porzellanschale rasch dreimal hintereinander mit destilliertem Wasser ab, um die anhaftende Natriumkarbonatkruste abzulösen, bringt das Natriumhydroxyd

sofort in die saubere Vorratsflasche (aus Jenaglas), durch die man zuvor etwa zwei Stunden lang einen kohlenstofffreien Luftstrom geleitet hatte, und füllt mit frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser zu dem gewünschten Volumen auf. Schließlich wird die saubere und trockene Bürette in der bereits beschriebenen Weise auf die Vorratsflasche aufgesetzt. Wenn sich alles Natriumhydroxyd gelöst hat, schüttelt man die Flasche gut um, wartet den Temperatenausgleich ab, füllt die Bürette mit Hilfe des Gummigebläses und ermittelt den genauen Titer der Lauge. Durch konduktometrische Titrationen läßt sich der Nachweis liefern, daß eine solche Lauge praktisch karbonatfrei ist.

Eine völlig karbonatfreie Lauge läßt sich aus metallischem Natrium darstellen, das in absolutem Alkohol gelöst wird. Das entstandene Natriumalkoholat wird portionsweise zugesetztem, zuvor ausgekochtem destilliertem Wasser hydrolysiert, der Alkohol völlig verkocht, und die Lösung mit ausgekochtem destilliertem Wasser in geeigneter Weise verdünnt. Alle Operationen müssen unter Durchleiten von kohlenstofffreier Luft durchgeführt werden. Eine genaue Anleitung findet man in der Originalarbeit (F. W. Küster, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 13 (1897), 134).

Zu der von Sörensen, Cowles, Pregl und anderen empfohlenen Methode zur Darstellung karbonatfreier Natronlauge (nicht Kalilauge!) durch Verdünnen der höchstkonzentrierten sog. „Öllauge“, in der Natriumkarbonat praktisch unlöslich ist, möchten wir deshalb nicht raten, weil die konzentrierte Natronlauge auch gute Gläser unter Herauslösen von Kieselsäure und Aluminiumoxyd merklich angreift. Die Lauge kann leicht durch Natriumsilikat- und Natriumaluminat-Bildung verunreinigt werden und infolgedessen nicht ganz titerbeständig sein.

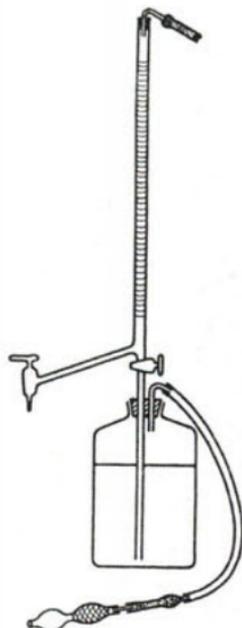


Fig. 1.

Völlige Gewähr für die Abwesenheit von Kohlensäure bietet die Benutzung von Barytlauge, natürlich unter den genannten Vorsichtsmaßregeln. Eine ungefähr 0,1-n-Barytlauge erhält man folgendermaßen: Etwa 20 g kristallisiertes Bariumhydroxyd werden mit einem Liter destillierten Wassers unter kräftigem Umschütteln in Lösung gebracht. Wenn sich die durch Bariumkarbonat getrübe Lösung nach längerem Stehen geklärt hat, wird die Lösung vorsichtig in eine mit kohlendioxidfreier Luft (siehe oben!) gefüllte Flasche abgehebert, und diese sofort durch Aufsetzen der sauberen und trockenen Bürette, wie oben beschrieben, gut verschlossen.

Die Titerstellung der Laugen erfolgt am besten durch Titration mit einer 0,2-n-Säure, deren Gehalt nach einer der im vorigen Abschnitt mitgeteilten Methoden genau ermittelt wurde. Als Indikatoren dienen Methylorange oder Phenolphthalein. Die mit diesen Indikatoren gefundenen Gebrauchstiter dürfen um nicht mehr als 0,1 % voneinander abweichen. Vor allem aber muß die Lauge, wenn sie direkt in der Kälte mit Phenolphthalein titriert wird, die gleiche Säuremenge verbrauchen, die benötigt wird, wenn sie kurz vor der Erreichung des Umschlagspunktes aufgeköcht, dann wieder abgekühlt und titriert wird; anderenfalls enthält sie zuviel Kohlensäure. Die Titerstellung der Barytlauge erfolgt nur mit Phenolphthalein als Indikator.

Man kann den Titer der Laugen auch direkt bestimmen mit kristallisierter Oxalsäure, Amidosulfonsäure, Benzoesäure und anderen geeigneten Ursubstanz. Wir beschreiben die Einstellung mit kristallisierter Oxalsäure: Von reinstem Oxalsäuredihydrat (s. Bd. I, S. 45) werden 0,3 bis 0,4 g genau abgewogen, in etwa 200 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser gelöst und unter Verwendung von Phenolphthalein(!) mit der einzustellenden 0,2-n-Lauge bis zur Rosafärbung titriert.

1 ccm 0,2-n-Lauge entspricht $\frac{1}{5}$ Milligrammäquivalent,

also 12,604 mg, 1 ccm 0,1-n-Lauge zeigt 6,302 mg $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ an.

Für alle Titerstellungen in der Acidimetrie und Alkalimetrie benutze man nur ausgekochtes Wasser zum Verdünnen der Lösungen!

3. Die Bestimmung starker und schwacher Basen.

Alle starken und schwachen Basen werden mit starken Säuren, meist Salzsäure oder Schwefelsäure, titriert. Die Auswahl des Indikators erfolgt nach den im I. Band S. 125 gegebenen Gesichtspunkten. Die molare Konzentration der zu titrierenden Lauge soll der zur Titration verwendeten Säure ungefähr entsprechen. Handelt es sich um die Gehaltsbestimmung fester Hydroxyde, so muß bei der Abwaage die Aufnahme von Wasserdampf und Kohlensäure aus der umgebenden Luft möglichst vermieden werden. Das geschieht durch Abwägung in gut schließenden Wägeröhrchen. Auch konzentriertes Ammoniakwasser wird stets im verschlossenen Wägegläschen abgewogen; das Gläschen wird dann unter Wasser geöffnet, wodurch ein Ammoniakverlust während des Verdünnens vermieden wird. Die erhaltene verdünnte Ammoniaklösung wird schließlich in einem geeigneten Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Verdünntes Ammoniakwasser wird mit der Pipette abgemessen, doch ist es zweckmäßig, das Ammoniakwasser in die Pipette hineinzudrücken, nicht einzusaugen.

Die eigentliche Bestimmung kann entweder durch direkte Titration oder durch Zurücktitrieren erfolgen. Als Beispiel möge die Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes eines technischen Natriumhydroxyds („kaustische Soda“) dienen.

Praktische Durchführung; Etwa 5 g der Substanz werden im verschlossenen Wägeglas abgewogen, in Wasser gelöst und in einem Meßkolben zu einem Liter aufgefüllt. Die Bestimmung erfolgt:

a) Durch direkte Titration: 50 ccm der Lösung werden

in der Kälte mit $n/5$ -Schwefelsäure in Gegenwart von Methylorange als Indikator titriert. Hierbei wird auch derjenige Anteil des gesamten Alkaligehaltes ermittelt, der als Karbonat vorliegt, da Methylorange gegen Kohlensäure wenig empfindlich ist. — b) Durch Zurücktitrieren: 50 ccm der Lösung werden mit 30 ccm $n/5$ -Schwefelsäure versetzt. Die durch die überschüssige Schwefelsäure verdrängte Kohlensäure wird dann durch gelindes Kochen der Flüssigkeit völlig vertrieben, einige Tropfen Phenolphthalein werden hinzugesetzt, und die noch heiße Lösung wird mit $n/5$ -Natriumhydroxydlösung bis zur beginnenden Rosafärbung zurücktitriert. Die Subtraktion der hierzu verbrauchten Kubikzentimeter Natriumhydroxydlösung von den 30 ccm $n/5$ -Schwefelsäure ergibt die zur Neutralisation des gesuchten Gesamtnatriumgehaltes verbrauchte Menge der $n/5$ -Schwefelsäure.

1 ccm $n/5$ -Schwefelsäure entspricht $1/5$ Milligrammäquivalent, also 6,40 mg Na_2O . Man gebe das Analysenergebnis in Gewichtsprozenten an.

4. Die Bestimmung der Karbonate, sowie die Bestimmung von Hydroxyden und Karbonaten nebeneinander.

Alle Karbonate reagieren mit Säuren im Sinne der Gleichung:

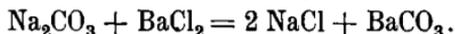


Die schwache und leicht flüchtige Kohlensäure wird durch die Mineralsäure vollständig verdrängt. Die Karbonate lassen sich daher, genau wie die Hydroxyde, direkt mit Säuren titrieren. Die Bestimmung erfolgt mit Hilfe von Methylorange in der Kälte. Arbeitet man mit verdünnteren, z. B. 0,1-normalen Säurelösungen, so ist es richtiger, die Karbonatlösung zunächst in der Kälte bis zum Farbumschlag des Methylorange mit der Säure zu versetzen, die Lösung sodann kurz aufzukochen, um die Kohlensäure völlig zu vertreiben, und die wieder abgekühlte und von neuem mit 2 Tropfen Methylorange versetzte Lösung nunmehr zu Ende zu titrieren.

Diese Operationen wurden bereits anlässlich der Beschreibung der Titerstellung von Säuren mit Natriumkarbonat eingehend besprochen. Man kann auch die Karbonate unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator in der Siedehitze titrieren;

dann verfährt man genau so, wie es im vorigen Unterabschnitt anlässlich der Titration von Alkalihydroxydlösungen beschrieben wurde. Auch die Karbonate können durch direkte Titration oder durch Zurücktitrieren bestimmt werden; die letztgenannte Methode findet immer dann Anwendung, wenn es sich um die Bestimmung wasserunlöslicher Karbonate handelt.

Sollen, etwa in einer älteren, kohlenensäurehaltigen Natronlauge, der Hydroxyd- und der Karbonatgehalt nebeneinander bestimmt werden, so arbeitet man am besten nach der Methode von Cl. Winkler. Zunächst wird der Gesamtalkaligehalt der Lauge durch alkalimetrische Titration in der Kälte mit Hilfe von Methylorange als Indikator ermittelt. In einer zweiten Probe werden sodann die Karbonationen durch Zugabe eines Überschusses von neutraler Bariumchloridlösung als unlösliches Bariumkarbonat ausgefällt:



Und endlich werden die in der Lösung verbliebenen Hydroxyli-
onen unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit 0,1-n-Oxalsäure titriert. Die hierzu verbrauchte Oxalsäure ergibt also die Menge des ursprünglich vorhandenen Alkalihydroxyds, und nach dessen Abzug vom Gesamtalkaligehalt ergibt sich der Gehalt an Alkalikarbonat.

Praktische Durchführung; Eine etwa zweinormale, ältere Natronlauge soll auf ihren Gehalt an Natriumhydroxyd und Natriumkarbonat untersucht werden. 25 ccm der Lauge werden mit ausgekochtem, kohlenensäurefreiem Wasser in einem Meßkolben auf 500 ccm aufgefüllt. α) 25 ccm dieser Lösung werden nach Zusatz von Methylorange in der Kälte mit 0,1-n-Salzsäure titriert. Ergebnis: a ccm 0,1-n-Salzsäure. β) 50 ccm 0,1n-Bariumchloridlösung werden mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit Natronlauge genau neutralisiert. Dann werden 25 ccm der zu untersuchenden Lösung hinzugegeben. Nach einer Wartezeit von ca. 10 Minuten wird die durch ausgeschiedenes Bariumkarbonat getrübbte Flüssigkeit langsam und unter beständigem Umschwenken mit 0,1-n-Oxalsäure bis zur Entfärbung des Indikators titriert. Ergebnis: b ccm 0,1-n-Oxalsäure. 25 ccm der verdünnten Lauge enthalten also $b \times 4,01$ mg NaOH und $(a-b) \times 5,30$ mg Na_2CO_3 . Es ist zweckmäßiger, Oxalsäure und nicht Salz- oder Schwefelsäure