

SAMMLUNG GÖSCHEN BAND 221/221a

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

**o. Professor für anorganische Chemie
an der Freien Universität Berlin**

Achte, durchgesehene und ergänzte Auflage

Mit 49 Figuren



WALTER DE GRUYTER & CO.

**vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag,
Verlagsbuchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.**

BERLIN 1959

Für die Bearbeitung der 8. Auflage danken die Verfasser
Herrn Dr. rer. nat. Heinz Knoll,
Oberassistent am Institut für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin



Copyright 1959 by Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35. — Alle Rechte,
einschl. der Rechte der Herstellung von Photokopien und Mikrofilmen,
von der Verlagshandlung vorbehalten. — Archiv-Nr. 11 02 21. — Satz und
Druck: Thormann & Goetsch, Berlin-Neukölln. — Printed in Germany.

INHALT

	Seite
Literatur	7
Einführung und Grundbegriffe	11
Erster Teil: Die praktischen Grundlagen der Maßanalyse	15
I. Die Praxis der Volumenmessung	15
1. Die Meßgefäße	15
2. Eichung und Nachprüfung der Meßgefäße	20
3. Das Reinigen und Trocknen der Meßgefäße und Glasgerätee	27
II. Die Maßflüssigkeiten	28
1. Empirische Lösungen und Normallösungen	28
2. Die Bereitung und Einstellung der Lösungen	31
Zweiter Teil: Die klassischen Methoden der Maßanalyse	36
Erster Abschnitt: Die Oxydations- und Reduktionsanalysen	37
III. Oxydations- und Reduktionsvorgänge	37
1. Definition der Begriffe Oxydation und Reduktion	37
2. Oxydations- und Reduktionspotentiale	39
IV. Die Manganometrie	43
1. Die Oxydationswirkung des Kaliumpermanganats	43
2. Die Bereitung und Einstellung der Kaliumpermanganatlösung	44
3. Die Bestimmung des zweiwertigen und des dreiwertigen Eisens in schwefelsaurer Lösung	50
4. Die Bestimmung des zweiwertigen und des dreiwertigen Eisens in salzsaurer Lösung	54
5. Die Bestimmung des Urans und der Phosphate	59
6. Die Bestimmung der Oxalate und des Calciums	59
7. Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds und der Peroxydisulfate	61
8. Die Bestimmung der Nitrite und der Nitrose	62
9. Die Bestimmung des Hydroxylamins	63
10. Die Bestimmung des Mangan(IV)-oxyds und des Mangans in Eisen, Stahl und manganhaltigen Eisenerzen	63
11. Die Bestimmung des zweiwertigen Mangans	64
V. Die Kaliumdichromatmethode	68
1. Die Oxydationswirkung des Kaliumdichromats. Die Schwierigkeit der Endpunktserkennung	68
2. Die Bereitung der Kaliumdichromatlösung	70
3. Die Bestimmung des Eisens mit Kaliumhexacyanoferrat (III) als Tüpfelindikator	71
4. Die Bestimmung des Eisens mit Diphenylamin bzw. Natrium-N-Methyldiphenylamin-p-sulfonat als Redoxindikator	73

	Seite
VI. Titrationsen mit Kaliumbromat	74
1. Die Oxydationswirkung des Kaliumbromats	74
2. Die Bereitung der Kaliumbromatlösung	75
3. Die Bestimmung des dreiwertigen Arsens und des dreiwertigen Antimons	76
4. Die Bestimmung des Wismuts	76
VII. Die Jodometrie	77
1. Die Grundlagen der Jodometrie	77
2. Die Erkennung des Endpunktes bei jodometrischen Titrationsen. Die Bereitung der Hilfslösungen	80
3. Die Bereitung und Einstellung der Natriumthiosulfatlösung	83
4. Die Bereitung und Einstellung der Jodlösung	88
5. Die Bestimmung der Sulfide und der Sulfite	90
6. Die Bestimmung des Hydrazins	91
7. Die Bestimmung von Verbindungen des dreiwertigen Arsens, des dreiwertigen Antimons und des zweiwertigen Zinns	91
8. Die Bestimmung der Quecksilber(I)- und der Quecksilber(II)-salze	93
9. Die Bestimmung der Jodide	94
10. Die Bestimmung der Chlorate, Bromate, Jodate und Perjodate	95
11. Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds, der Peroxyde, Perkarbonate und Perborate	96
12. Die Bestimmung der höheren Oxyde	97
13. Die Bestimmung der Hexacyanoferrate	102
14. Die Bestimmung der Cyanide und der Thiocyanate	103
15. Die Bestimmung des Kupfers	104
Zweiter Abschnitt: Die Neutralisationsanalysen	108
VIII. Die Grundlagen der Neutralisationsanalysen	108
1. Der Neutralisationsvorgang	108
2. Wasserstoffionenkonzentration und Wasserstoffexponent	110
3. Die Bedeutung des Ionenproduktes für den Neutralisationsvorgang; Titrationskurven	112
4. Stärke der Säuren und Basen	116
5. Die Erscheinung der Hydrolyse	119
IX. Die Farbindikatore der Neutralisationsanalyse	123
1. Die gebräuchlichsten Indikatoren	123
2. Umschlagspunkt und Umschlagsbereich	126
3. Die praktische Anwendung der Indikatoren in der Neutralisationsanalyse	128
4. Die Theorie der Indikatoren	132
X. Alkalimetrie und Acidimetrie	142
1. Die Bereitung und Einstellung der Säuren	142
2. Die Bereitung und Einstellung der Laugen	147
3. Die Bestimmung starker und schwacher Basen	151
4. Die Bestimmung der Karbonate, sowie die Bestimmung von Hydroxyden und Karbonaten nebeneinander	152
5. Die Bestimmung von Alkalikarbonat und Alkalihydrogenkarbonat nebeneinander	154

	Seite
6. Die Bestimmung der vorübergehenden und der bleibenden Härte des Wassers	154
7. Die Verdrängung schwacher Säuren und schwacher Basen	157
8. Die Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniumsalzen, der Salpetersäure in Nitraten und des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen	158
9. Die Bestimmung starker und schwacher Säuren. Die Gehaltsermittlung von Acetaten und Boraten	162
10. Die Bestimmung mehrwertiger Säuren und saurer Salze	167
11. Die Bestimmung von Salzen durch Anwendung von Ionenaustauschern	169
Dritter Abschnitt: Die Fällungs- und Komplexbildungs-Analysen	172
XI. Die Grundlagen der Fällungsanalysen	172
1. Der Fällungsvorgang	172
2. Die Änderung der Ionenkonzentration im Verlauf einer Fällungsanalyse. Die Titrationskurven	176
3. Die Methoden der Endpunktsbestimmung	179
XII. Die hydrolytischen Fällungsverfahren	184
1. Ihre Grundlage und ihre Bedeutung	184
2. Die Bereitung und Einstellung der Kaliumpalmitatlösung	185
3. Die Bestimmung der Gesamthärte und der Magnesia-härte des Wassers	187
XIII. Die fällungsanalytische Bestimmung des Silbers und die Argentometrie	188
1. Die Bereitung und Einstellung der Maßlösungen	188
2. Die Bestimmung des Silbers nach Gay-Lussac	191
3. Die Bestimmung des Silbers und des Kupfers, der Halogenid-, Thiocyanat- und Cyanidionen in saurer Lösung nach J. Volhard	194
4. Die Bestimmung der Halogenionen in neutralen Lösungen löslicher Halogenide nach Fr. Mohr	198
5. Die Bestimmung der Halogenid-, der Thiocyanat- und der Silberionen nach K. Fajans	201
XIV. Tüpfelanalysen	202
1. Die Bestimmung des Zinks mit Kaliumhexacyanoferrat (II)	203
2. Die Bestimmung des Bleis mit Ammoniummolybdat	205
XV. Komplexometrie	207
1. Die Bestimmung der Cyanide nach J. v. Liebig	208
2. Die Grundlagen der Chelatometrie	209
3. Die Bestimmung des Magnesiums und des Calciums sowie die Bestimmung der Gesamthärte des Wassers	214
Dritter Teil: Die elektrochemischen Methoden der Maßanalyse	220
XVI. Allgemeines über die elektrochemischen Verfahren der Maßanalyse	220

	Seite
Erster Abschnitt: Die Konduktometrie	223
XVII. Theorie und Praxis der Leitfähigkeitstiteration	223
1. Die Grundlagen der Leitfähigkeitstiteration	223
2. Die Titriervorrichtung	226
3. Die Methoden der Leitfähigkeitsmessung	228
XVIII. Anwendungsmöglichkeiten und Kurventypen konduktometrischer Titerationen	233
1. Neutralisationsvorgänge	233
2. Konduktometrische Fällungsanalysen	237
3. Leitfähigkeitstiterationen in siedenden Lösungen	238
Zweiter Abschnitt: Die Potentiometrie	240
XIX. Die theoretischen Grundlagen der Potentiometrie	240
1. Die Elektrodenpotentiale und ihre Abhängigkeit von der Konzentration	240
2. Die Änderung des Elektrodenpotentials im Verlauf potentiometrischer Titerationen	248
XX. Die Praxis der Potentiometrie	253
1. Die Meßkette	253
2. Die Potentialmessung	258
3. Verschiedene Methoden der praktischen Durchführung potentiometrischer Titerationen	263
XXI. Beispiele für die Anwendungsmöglichkeit potentiometrischer Titerationen	267
1. Fällungs- und Komplexbildungsanalysen	268
2. Neutralisationsanalysen	273
3. Oxydations- und Reduktionsanalysen	280
Anhang: Kurzer Überblick über die Geschichte der Maßanalyse	286
Atomgewichte	291
Namenregister	292
Sachregister	294

LITERATUR

Die im Text in [] angegebenen Ziffern beziehen sich auf dieses Literaturverzeichnis. Auf Originalarbeiten ist im Text durch Angabe des Jahres der Veröffentlichung hingewiesen.

- [1] D'Ans, J. u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer 1943 (unveränd. Neudruck 1949).
- [2] Asmus, E.: Einführung in die höhere Mathematik und ihre Anwendungen. 2. Aufl. Berlin: de Gruyter 1958.
- [3] Autenrieth, W. u. O. Keller: Quantitative chemische Analyse. 9., durchgesehene Aufl. Dresden: Th. Steinkopff 1954.
- [4] Beckurts, H.: Die Methoden der Maßanalyse. 2. Aufl. Braunschweig: Vieweg 1931.
- [5] Berl, W. G.: Physical Methods in Chemical Analysis. Bd. 1—3. New York: Academic Press 1950, 1951, 1956.

- [6] Berl, W. G. u. G. Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. 1—2. 8. Aufl. Berlin: Springer 1931—1934. (Darin von besonderer Bedeutung: Zintl, E., „Elektrometrische Maßanalyse“. Bd. 1. S. 403); desgl. Ergänzungswerk. Hrsg. J. D'Ans. Bd. 1—3. Berlin: Springer 1939—1940.
- [7] Biltz, H. u. W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen. 8. Aufl. bearb. von W. Fischer, Stuttgart: Hirzel 1958.
- [8] Bjerrum, N.: Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen. Stuttgart: Enke 1914.
- [9] Blasius, E.: Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher. Stuttgart: Enke 1958. (Die chemische Analyse, Bd. 46. Hrsg. G. Jander.)
- [10] Böttger, W.: Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Hrsg. W. Böttger. Teil 1—3. Leipzig: Akadem. Verlagsges. Teil 1 u. 3 — 1. Aufl. (1933 u. 1939), Teil 2 — 2. Aufl. (1949).
- [11] Jander, G. (Hrsg.): Neuere maßanalytische Methoden. 4. Aufl. unter Mitarbeit von E. Blasius, E. Brennecke, K. Fajans u. a. Stuttgart: Enke 1956. (Die chemische Analyse, Bd. 33. Hrsg. G. Jander.)
- [12] Britton, H. T. S.: Conductometric Analysis. London: Chapman & Hall 1934.
- [13] Charlot, G. et R. Gauguin: Les méthodes d'analyse des réactions en solutions. Paris: Mason & Cie 1951.
- [14] Classen, A.: Theorie und Praxis der Maßanalyse. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1912.
- [15] Cramer, F.: Einschlußverbindungen. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1954.
- [16] Deutsche Kommission für Nomenklaturfragen der anorganischen Chemie: Deutscher Entwurf der Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie. Bearb. H. Bode. Nov. 1954.
- [17] Drucker, C.: Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wäßrigen Elektrolyten. Berlin: Verlag Chemie 1929. Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft, Nr. 10, Ergänzungsheft zu Nr. 5.
- [18] Ebert, L. u. L. Tuband: Leitfähigkeit und Überföhrungszahlen in flüssigen und festen Elektrolyten, in: Handbuch der Experimentalphysik. Hrsg. W. Wien u. F. Harms — Elektrochemie, I. Teil bearb. von K. Fajans Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1932.
- [19] Ender, F.: Wasserstoffionenkonzentration, in: Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handbuch der physiologischen und pathologischen-chemischen Analyse, 10. Aufl. Hrsg. K. Lang, E. Lehnartz u. G. Siebert. Bd. 1: Allgemeine Untersuchungsmethoden. 1. Teil. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953.
- [20] Ender, F.: Redoxpotentiale, in: Hoppe-Seyler-Thierfelder . . . s. [19].
- [21] Eucken, A. u. E. Wicke: Grundriß der physikalischen Chemie. 8. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsges. Geest & Portig 1956.
- [22] Falkenhagen, H.: Elektrolyte. 2. Aufl. Leipzig: Hirzel 1953.
- [23] Flaschka, H.: Über die Verwendung von Komplexonen in der Maßanalyse, in: Fortschr. chem. Forsch. 3. 253—308. 1955.
- [24] Fresenius, W. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie. Hrsg. W. Fresenius u. G. Jander. (1. Teil erscheint nicht.) 2. Teil: Qualitative Analyse, 8 Bände in 12 Bandteilen. 3. Teil: Quantitative Analyse, 8 Bände in etwa 20 Bandteilen (noch unvollendet). — Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1940.
- [25] Fromherz, H.: Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik. Weinheim, Bergstraße: Verlag Chemie 1956.

- [26] Fromherz, H. u. A. King: Englische und deutsche chemische Fachausdrücke (zweisprachig). 2. neubearb. Aufl. Weinheim, Bergstraße: Verlag Chemie 1952.
- [27] Gutbier, A. u. L. Birkenbach: Praktische Anleitung zur Maßanalyse. 4. Aufl. Stuttgart: Wittwer 1924.
- [28] Hägg, G.: Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie (deutsch, aus dem Schwedischen übersetzt von H. Baumann). Basel: Birkhäuser 1950.
- [29] Hammett, L. P.: Solutions of Electrolytes. New York: McGraw-Hill 1936.
- [30] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Hrsg. Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Bd. 1: Die Untersuchung der nichtmetallischen Stoffe. Bd. 2: Die Untersuchung der metallischen Stoffe. Düsseldorf: Verlag Stahleisen m. b. H. 1939 und 1941.
- [31] Harms, J.: Untersuchungen über die Grundlagen der visuellen Methoden der Leitfähigkeitstiteration, über die apparative Ausgestaltung des Verfahrens und die Anwendung bei analytischen Untersuchungen. Dissertation Göttingen: 1936.
- [32] Hein, F.: Chemische Koordinationslehre. Unveränderter Neudruck der 1. Aufl. von 1950. Leipzig: Hirzel 1957.
- [33] Hillebrand, W. F. u. G. E. F. Lundell u. a.: Applied Inorganic Analysis. 2. Aufl. New York: Wiley & Sons 1953.
- [34] Hiltner, W.: Ausführung potentiometrischer Analysen. Berlin: Springer 1935.
- [35] Hofmann, K. A., U. Hofmann u. W. Rüdorff: Anorganische Chemie. 16. Aufl. Braunschweig: Vieweg 1956.
- [36] Holleman, A. F. u. E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 40.—46. durchgesehene u. verb. Aufl. Berlin: de Gruyter 1958.
- [37] Hölzl, F.: Anleitung zur Maßanalyse. Leipzig u. Wien: Deuticke 1933.
- [38] Jander, G. u. O. Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse u. a. Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen auf chem. Gebiet unter besonderer Berücksichtigung der visuellen Methode. Stuttgart: Enke 1945 (Neuaufgabe in Vorbereitung).
- [39] Jander, G. u. H. Spandau: Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1952.
- [40] Jander, G. u. J. Zakowski: Membranfilter, Cella- und Ultrafeinfilter. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1929.
- [41] Jones, G., K. J. Mysels u. W. Juda: The measurement of the conductance of electrolytes. IX. The use of the cathode-ray-oscillograph as a detector, in: J. Amer. chem. Soc. 62. 2919—2922. 1940.
- [42] Klages, F.: Lehrbuch der organischen Chemie Bd. 1—3. Berlin: de Gruyter 1952—1954 u. 1958.
- [43] Kohlrausch, F.: Praktische Physik. 20. Aufl. Hrsg. H. Ebert u. a. Stuttgart: Teubner 1955 u. 1956.
- [44] Kolthoff, I. M.: Konduktometrische Titrationsen. Dresden u. Leipzig: Th. Steinkopff 1923.
- [45] Kolthoff, I. M.: Säure-Basen-Indikatoren (gleichzeitig 4. Aufl. von „Der Gebrauch von Farbindikatoren“). Berlin: Springer 1932.
- [46] Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse. Bd. 1—2. 2. Aufl. Berlin: Springer 1930—1931.
- [47] Kolthoff, I. M. u. N. H. Furman: Potentiometric Titrations. 2. Aufl. New York: Wiley & Sons 1931.
- [48] Kolthoff, I. M. u. H. A. Laitinen: pH- and Elektro-Titrations. 2. Aufl. New York: Wiley & Sons 1941.

- [49] Kolthoff, I. M. u. E. B. Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 3. Aufl. New York: Macmillan 1952.
- [50] Kolthoff, I. M. u. V. A. Stenger: Volumetric Analysis. 2. Aufl. Bd. 1—2. Bd. 3 von I. M. Kolthoff, R. Belcher u. a. New York: Interscience Publishers 1942, 1947 u. 1957.
- [51] Kopp, H.: Geschichte der Chemie. Neudruck der Originalausgabe. Leipzig: A. Lorentz 1931.
- [52] Kortüm, G.: Elektrolytlösungen. Leipzig: Akadem. Verlagsges. Geest & Portig 1941.
- [53] Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie. 2., völlig neu bearb. Aufl. Weinheim, Bergstraße: Verlag Chemie 1957.
- [54] Kratz, L.: Die Glaselektrode und ihre Anwendungen. Frankfurt (Main): D. Steinkopff 1950 (Bd. 59: Wiss. Forschungsberichte, Naturwissenschaftl. Reihe, Hrsg. R. Jäger).
- [55] Küster, F. W., A. Thiel u. K. Fischbeck: Logarithmische Rechen- tafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. 74.—83. Aufl. Berlin: de Gruyter 1958.
- [56] Landolt, H. u. R. Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. Hrsg. W. A. Roth u. K. Scheel. 5. Aufl. Bd. 1—2 u. 3 Ergänzungsbände. Berlin: Springer 1923—1935 (6. Aufl. 1950. . . im Erscheinen).
- [57] Latimer, W. M.: The oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. 2. Aufl. New York: Prentice-Hall Inc. 1952.
- [58] Leibiger, O. W. u. J. S. Leibiger: German-English and English-German, Dictionary for scientists. Ann Arbor (Michigan): I. W. Edwards 1950.
- [59] Martell, A. E. u. M. Calvin: Die Chemie der Metallchelativbindungen (aus dem Englischen übersetzt von H. Specker). Weinheim, Bergstraße: Verlag Chemie 1958.
- [60] Medicus, L.: Einleitung in die chemische Analyse. 4. Bd. Kurze Anleitung zur Technisch-chemischen Analyse. 6. verb. Aufl. bearb. von H. Reuther. Dresden: Th. Steinkopff 1955.
- [61] v. Meyer, E.: Geschichte der Chemie. 4. Aufl. Berlin u. Leipzig: de Gruyter 1914.
- [62] Michaelis, L.: Oxydations- u. Reduktionspotentiale. 2. Aufl. Berlin: Springer 1933.
- [63] Mika, J.: Die Methoden der Mikromaßanalyse. 2. umgearb. Aufl. Stuttgart: Enke 1958. (Die chemische Analyse Bd. 42. Hrsg. G. Jander.)
- [64] Mohler, H.: Chemische Optik. Aarau: Sauerländer 1951.
- [65] Mohler, H.: Elektronentheorie der Chemie. Aarau: Sauerländer 1946.
- [66] Müller, E.: Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 7. Aufl. Dresden u. Leipzig: Th. Steinkopff 1944.
- [67] Müller, G.-O.: Grundlagen der Stöchiometrie. Leipzig: Hirzel 1955.
- [68] Ostwald, Wilh.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 7. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff 1920.
- [69] Ostwald, Wilh. u. R. Luther: Hand- u. Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. 5. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1931.
- [70] Proske, O. u. H. Blumenthal: Analyse der Metalle. Hrsg. Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. Bd. 1: Schiedsverfahren. 2. Aufl. Bd. 2: Betriebsanalysen. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1949 und 1953.
- [71] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. 2. Aufl. London: Oxford University Press 1940. (Deutsche Übersetzung in Vorbereitung.)

- [72] Remy, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 9. bearb. Aufl. Bd. 1. Leipzig: Akadem. Verlagsges. Geest & Portig 1958. (Bd. 2 in Vorbereitung.)
- [73] Sand, H. J. S.: Electrochemistry and Electrochemical Analysis. Bd. 3: Electrical Methods applied to Titration, Moisture Determination and pH-Measurement. London: Blackie 1941.
- [74] Schmid, G.: Leitfähigkeit, in: Hoppe-Seyler-Thierfelder . . . s. [19].
- [75] Schulze, W.: Allgemeine und physikalische Chemie. 4. Neubearb. Aufl. I.—II. Teil. Berlin: de Gruyter 1955, 1956 (III. Teil unter dem Titel „Molekülbau“ 1958).
- [76] Schwabe, K.: Fortschritte der pH-Meßtechnik. 2. überarb. u. erw. Aufl. Berlin: VEB-Verlag Technik 1958.
- [77] Schwabe, K. u. G. Glöckner: Über elektromotorisches Verhalten von Glaselektroden in stark sauren Lösungen, in: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 504—512. 1955.
- [78] Schwarzenbach, G.: Die Sonderstellung des Wasserstoffions, in: Chimia. 3. 1—9. 1949.
- [79] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. 3. Aufl. Stuttgart: Enke 1957 (Die chemische Analyse. Bd. 45. Hrsg. G. Jander).
- [80] Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. Bd. 1—2. 5. Aufl. Hrsg. N. H. Furman. New York: van Nostrand 1952.
- [81] Seel, F.: Valenztheoretische Begriffe, in: Angew. Chem. 66. 581—586. 1954.
- [82] Seel, F.: Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen. Weinheim, Bergstraße: Verlag Chemie 1955.
- [83] Sirk, H.: Mathematik für Naturwissenschaftler u. Chemiker. 8. Aufl. Leipzig: Steinkopff 1957.
- [84] Staude, H.: Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Bd. 1—2. Leipzig: Akadem. Verlagsges. Becker & Erler 1945, 1949.
- [85] Sutton, F.: A systematic Handbook of volumetric Analysis. 13. Aufl. Bearb. I. Grant. London: Butterworth Scientific Publications 1955.
- [86] Tomiček, O.: Chemical Indicators (engl., aus dem Tschechischen übersetzt von A. R. Weir). London: Butterworth Scientific Publications 1951.
- [87] Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. 1—2. Hrsg. W. D. Treadwell. Bd. 1: Qualitative Analyse. 21. Aufl. Bd. 2: Quantitative Analyse. 11. Aufl. Wien: Deuticke 1948 u. 1949.
- [88] Treadwell, W. D.: Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse. 2. Aufl. Wien: Deuticke 1947.
- [89] Vogel, A. J.: A Textbook of quantitative Inorganic Analysis. 2. Aufl. London: Longmans Green 1951.
- [90] Washburn, E. W. u. a.: International Critical Tables. Bd. 1—7. New York: McGraw Hill 1926—1930.
- [91] Weygand, C.: Organisch-chemische Experimentierkunst. 2. Aufl. bearb. von Th. Siebenmark. Leipzig: Barth 1948.
- [92] Willard, H. H. u. N. H. Furman: Grundlagen der quantitativen Analyse. Theorie und Praxis. 3. amerik. Aufl. (deutsch, aus dem Englischen übersetzt u. bearb. v. H. Grubitsch). Wien: Springer 1950.
- [93] Willard, H. H., L. L. Merritt u. J. A. Dean: Instrumental Methods of Analysis. New York: van Nostrand 1949.
- [94] Winkler, Cl.: Praktische Übungen in der Maßanalyse. 5. Aufl. Bearb. O. Brunck. Leipzig: Verlag Felix 1920.
- [95] Wittenberger, W.: Rechnen in der Chemie. Teil 1 (3. Aufl.) u. Teil 2. Wien: Springer 1949 u. 1950.

EINFÜHRUNG UND GRUNDBEGRIFFE

Die Durchführung quantitativer chemischer Analysen kann im wesentlichen auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen, die aber letzten Endes beide auf der Benutzung der Waage beruhen.

Die erste große Gruppe von quantitativen Bestimmungsmethoden wird unter dem Sammelnamen „Gravimetrie“, Gewichtsanalyse, zusammengefaßt. Alle hierher gehörenden Methoden gehen grundsätzlich folgendermaßen vor: Durch Zugabe geeigneter gelöster Hilfsstoffe, „Reagenzien“, zur Lösung der zu analysierenden Substanz wird einer ihrer Bestandteile in eine Verbindungsform übergeführt, die 1. praktisch unlöslich ist, 2. innerhalb weiter Grenzen der Versuchsbedingungen eine konstante und genau bekannte Zusammensetzung hat, 3. eine genaue Gewichtsbestimmung zuläßt.

Um beispielsweise den Eisengehalt einer Eisen(III)-nitratlösung zu bestimmen, wird die verdünnte, schwach salpetersaure Lösung auf Siedetemperatur erhitzt. Dann wird tropfenweise, unter Umrühren, Ammoniaklösung bis zum Überschuß hinzugegeben. Es fällt ein brauner Niederschlag von Eisen(III)-oxydhydrat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq.}$, aus; er wird von der Lösung durch Filtration getrennt und durch Auswaschen mit heißem Wasser so weit wie möglich von allen noch anhaftenden Begleitstoffen gereinigt. Die Abscheidungsform genügt der ersten unserer drei Forderungen: Der Niederschlag enthält alles Eisen und ist praktisch unlöslich. Die Fällung besitzt aber nicht unter allen Umständen konstante Zusammensetzung: ihr Wassergehalt schwankt, und außerdem enthält sie geringe Mengen basischer Nitrate. Sie kann also ohne weiteres nicht zur Wägung verwendet werden. Durch Glühen im Porzellantiegel jedoch wird sie in eine geeignete Wägungsform verwandelt. Aus dem Eisen(III)-oxydhydrat entsteht dabei unter Wasserabgabe Eisen(III)-oxyd, Fe_2O_3 , und auch die basischen Eisen(III)-nitrate wandeln sich in Eisen(III)-oxyd um.

Dieses genügt nunmehr der zweiten und auch gleichzeitig der dritten Bedingung, denn es zieht weder Wasser noch Kohlendioxyd aus der Atmosphäre an, läßt sich also bequem und genau zur Wägung bringen.

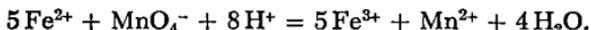
Um in der Gravimetrie eine vollständige Abscheidung des zu bestimmenden Stoffes zu erzielen, muß die jeweilige Reagenslösung stets im Überschuß angewandt werden. Das ist ein Charakteristikum aller gewichtsanalytischen Methoden.

Ganz anders dagegen verfährt die zweite große Gruppe von quantitativen Bestimmungsmethoden, die „Volumetrie“ oder „Maßanalyse“. Hier werden zu der Lösung, die den zu bestimmenden Stoff enthält, nur gerade so viele Milliliter der Reagenslösung hinzugegeben, als für die quantitative Umsetzung eben erforderlich sind. Diese Methoden erfordern also zunächst, im Gegensatz zur Gravimetrie, eine genaue Messung des Volumens der Reagenslösung. Und noch ein weiterer Unterschied fällt sofort auf: der Gehalt oder chemische Wirkungswert der Reagenslösung, ihr „Titer“, muß genau bekannt sein.

Titrieren heißt, die unbekannte Menge eines gelösten Stoffes dadurch ermitteln, daß man ihn quantitativ von einem chemisch wohl definierten Anfangszustand in einen ebensogut bestimmten Endzustand überführt, und zwar durch Zugabe einer geeigneten Reagenslösung, deren chemischer Wirkungswert bekannt ist, und deren Volumen genau gemessen wird. Selbstverständlich muß dabei das Ende der Reaktion von selbst erkennbar sein oder doch leicht erkennbar gemacht werden können. Aus der Kenntnis des zugrunde liegenden Reaktionsschemas, aus der Menge der verbrauchten Reagenslösung und aus ihrem Gehalt an chemisch wirksamer Substanz läßt sich dann auch die Menge des zu bestimmenden Stoffes berechnen.

Ein Beispiel möge dies veranschaulichen: Wenn wir in eine warme, schwefelsaure Lösung von Eisen(II)-sulfat eine Kaliumpermanganatlösung eintropfen lassen, so werden die Eisen(II)-ionen von den Permanganationen zu Eisen(III)-ionen oxydiert, während gleichzeitig die stark violett gefärbten Per-

manganationen zu praktisch ungefärbten Mangan(II)-ionen reduziert werden.



Sobald aber die langsam eintropfende Kaliumpermanganatlösung die letzten Eisen(II)-ionen oxydiert hat, kann der nächste Tropfen nicht mehr entfärbt werden, so daß also die vorgelegte Lösung nunmehr ganz schwach rotviolett erscheint; der Endpunkt der Titration ist erreicht. Jetzt hat sich die Reaktion zwischen den Eisen(II)-ionen in der vorgelegten Lösung und den hinzugegebenen Permanganationen gerade quantitativ vollzogen. Kennen wir nun den genauen Gehalt unserer Kaliumpermanganatlösung, und haben wir die Anzahl ihrer bis zum Reaktionsende verbrauchten Milliliter in einer geeigneten Vorrichtung — Bürette — gemessen, so können wir auf Grund der uns bekannten, oben angeführten Reaktionsgleichung berechnen, wieviel Eisen(II)-sulfat in der vorgelegten Lösung dem hinzugesetzten Kaliumpermanganat entspricht. Der bisher unbekannte Gehalt an Salzen des zweiwertigen Eisens ist nunmehr ermittelt.

Die Möglichkeit der Durchführung einer maßanalytischen Bestimmung ist also hauptsächlich an drei Voraussetzungen geknüpft:

1. Die zugrunde liegende chemische Reaktion muß mit großer Reaktionsgeschwindigkeit, quantitativ und eindeutig nach den stöchiometrischen Verhältnissen verlaufen, welche die Reaktionsgleichung angibt. Nur dann ist eine genaue Berechnung des Analysenergebnisses möglich.

2. Es muß möglich sein, eine geeignete Reagenslösung von genau bekanntem Gehalt herzustellen oder den Wirkungswert dieser Lösung mit größter Genauigkeit irgendwie anderweitig zu ermitteln.

3. Der Endpunkt der Titration, der „Äquivalenzpunkt“ — so genannt, weil hier gerade die dem gesuchten Stoff äquivalente Reagensmenge verbraucht wurde — muß deutlich erkennbar sein.

Diese letzte Bedingung nun macht häufig größere Schwierigkeiten, denn nur in den wenigsten Fällen ist der Endpunkt einer Titration so leicht zu erkennen wie in dem

oben beschriebenen Fall einer Bestimmung von Eisen(II)-sulfat mit Kaliumpermanganat. Meistens muß der Endpunkt durch Zugabe eines Indikators kenntlich gemacht werden, eines Hilfsstoffes, der den geringsten Überschuß der Reagenslösung durch eine auffällige Farbänderung oder eine andere sinnfällige Erscheinung anzeigt. Auch physikalisch-chemische Meßmethoden können zur Auffindung des Äquivalenzpunktes dienen.

Es ist gesagt worden, daß nicht nur die Gravimetrie, sondern auch die Maßanalyse auf der Anwendung der Waage beruht. Das scheint im Widerspruch zu stehen mit der bisher gegebenen Beschreibung des Wesens der Maßanalyse als einer Methode, die sich auf Volumenmessungen stützt. Aber abgesehen davon, daß der zu bestimmende Anteil eines Stoffgemisches von vornherein keineswegs immer im gelösten Zustand vorliegt, so daß also eine bestimmte Menge der Substanz abgewogen und daraus ein definiertes Volumen der eigentlichen Analysenlösung bereitet werden muß, darf man doch nicht vergessen, daß zur Bereitung der Reagenslösungen bekannten Gehaltes (Titers) die Waage benutzt wird und daß daher allen Titrationen letzten Endes Wägungen zugrunde liegen.

Friedrich Mohr (1806—1879), der deutsche Altmeister der Maßanalyse, charakterisiert diese Eigentümlichkeit der Volumetrie in der Einleitung zu seinem klassischen „Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode“ (1855) mit folgenden Worten:

„Titrieren ist eigentlich ein Wägen ohne Waage, und dennoch sind alle Resultate im Sinne des Ausspruchs der Waage verständlich. In letzter Instanz bezieht sich alles auf eine Wägung. Man macht jedoch nur eine Wägung, wo man sonst viele zu machen hatte. Die Genauigkeit der einen Normalwägung ist in jedem mit der so bereiteten Flüssigkeit gemachten Versuche wiederholt. Mit einem Liter Probeflüssigkeit kann man mehrere Hundert Analysen machen. Die Darstellung von zwei und mehr Litern Probeflüssigkeit erfordert aber nicht mehr Zeit und nicht mehr Wägungen als die von einem Liter. Man wägt also, wenn man Zeit und Muße hat, im voraus und gebraucht die Wägungen, wenn man untersucht.“

Diese Worte Friedrich Mohrs weisen zugleich auf den großen Vorteil der Zeitersparnis hin, den die maßanalytischen Methoden bieten, und der besonders überall dort zur Geltung kommt, wo es sich um die häufige Wiederholung gleichartiger Analysen handelt, unter anderem in den Laboratorien der chemischen Industrie, die sich dauernd mit der Betriebskontrolle beschäftigen.

Erster Teil

Die praktischen Grundlagen der Maßanalyse

I. Die Praxis der Volumenmessung

1. Die Meßgefäße

Als Maßeinheit dient das sogenannte „wahre Liter“, das heißt derjenige Raum, den 1 kg reinsten Wassers größter Dichte, also von 4° C einnimmt, wobei die Wägung am „Normalort“ (45. Breitengrad, Meereshöhe) vorzunehmen und auf den luftleeren Raum zu korrigieren ist. Das Volumen wird meist in tausendstel Teilen eines (wahren) Liters, in Millilitern (ml) angegeben. Es sei hier daran erinnert, daß das Kubikzentimeter mit Hilfe des Normalmeterstabes definiert ist und daß 1 (wahres) Liter 1000,028 ccm enthält.

Die Meßgefäße werden alle aus Glas hergestellt. Es ist zweckmäßig, ein Glas zu verwenden, das sich sowohl gegenüber thermischer wie chemischer Beanspruchung als möglichst widerstandsfähig erweist. Sehr gut hat sich hier das sogenannte „Jenaer Geräteglas“ der Firma Schott bewährt.

Da man in der Maßanalyse ebensowohl Flüssigkeitsmengen nach Litern wie nach Zehntelmillilitern und weniger zu messen hat, braucht man natürlich Meßgefäße ganz verschiedener Größe und Gestalt.

Man unterscheidet nach der Art ihrer Eichung zwei Gruppen von Meßgeräten, die „auf Einguß“ und die „auf

Ausguß“ graduierten Gefäße. Die an einem auf Einguß graduierten Gefäß angebrachte Eichmarke grenzt genau den zu messenden Raum ab. Ein auf Ausguß (oder Ausfluß) geeichtes Gerät umschließt einen Raum, der das zu messende Volumen um soviel übertrifft, als erfahrungsgemäß nach dem Ausguß oder Ausfluß infolge Adhäsion an der Glaswand hängen bleibt. Wir besprechen zunächst die auf Einguß geeichten Gefäße.



Fig. 1

Meßkolben. Die Meßkolben sind langhalsige Standkolben, etwa von Kochflaschenform (Fig. 1). Die Abgrenzung ihres Rauminhalts geschieht durch eine kreisförmige, um den ganzen Hals gezogene Eichmarke. Die Meßkolben sollen mit einem eingeschlifenen Glasstopfen verschlossen werden können. Es gibt Meßkolben zu 5000, 3000, 2000, 1000, 500, 250, 200, 100 und 50 ml Inhalt. Um die Abmessung dieser Volumina möglichst genau zu gestalten, schreibt der „Deutsche Normenausschuß“ für die Meßkolben ganz bestimmte Halsweiten vor, die für 50 ml-Kolben 13 mm, für 100 ml-Kolben 15 mm, für 250 ml-Kolben 18 mm, für 500 ml-Kolben 20 mm und für Literkolben 22 mm betragen. Die Meßkolben werden hauptsächlich zur Herstellung von Maßflüssigkeiten (Reagenslösungen bekannten Gehalts) verwendet, aber auch zum Verdünnen einer Lösung auf ein erwünschtes, wohldefiniertes Volumen; dieser Fall tritt namentlich dann ein, wenn für eine Analyse nicht die ganze zur Verfügung stehende Substanzmenge verwendet werden soll, sondern nur ein aliquoter Teil. Zweck und Gestalt der von Wislicenus angegebenen Meßkolben werden später besprochen (S. 34).

Zu den auf Einguß graduierten Meßgefäßen gehören auch die bekannten Meßzylinder — auch Messuren genannt — ohne oder mit Schliffstößel, die aber nur eine rohe Abmessung gestatten.

Auf Ausguß geeicht sind die „Pipetten“ und „Büretten“. *Pipette*n nennt man gläserne Saugrohre von bestimmtem, durch eine oder mehrere Marken bezeichneten Rauminhalt, die das Abmessen eines definierten Flüssigkeitsvolumens durch Aufsaugen und Wiederausfließenlassen gestatten. Man unterscheidet Vollpipetten und Meßpipetten. Die Vollpipetten (Fig. 2), in der Mitte zylindrisch erweiterte Glasröhren, die unten in eine Spitze auslaufen und am oberen engen Hals eine kreisförmige Eichmarke tragen, erlauben jedesmal nur die Abmessung eines bestimmten Volumens etwa von 100, 50, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 oder 1 ml. Die Eichmarke muß mindestens 1 cm oberhalb der zylindrischen Erweiterung und etwa 10 bis 12 cm unter dem oberen Ende der Pipette liegen.

Die Abmessung eines Flüssigkeitsvolumens mit einer Pipette gestaltet sich folgendermaßen: Die Pipette wird mit ihrem unteren, in eine Spitze auslaufenden Ende (tief genug) in das Gefäß mit der Flüssigkeit getaucht, die abgemessen werden soll. Dann saugt man mit dem Munde langsam am oberen Ende der Pipette, wobei man natürlich darauf zu achten hat, daß kein Speichel in die Pipette gelangt. Die Flüssigkeit wird zunächst bis über die Eichmarke angesogen. Dann wird das obere Ende rasch mit dem (schwach feuchten) Zeigefinger geschlossen, und durch vorsichtiges Lüften des Fingers der Meniskus der Flüssigkeit in der Pipette solange gesenkt, bis er die Eichmarke berührt.

Stark ätzende oder giftige Flüssigkeiten, z. B. konzentrierte Schwefelsäure, werden zweckmäßig durch Ansaugen mit einer Ansaugvorrichtung, z. B. einem „Peleusball“¹⁾, in die Pipette gebracht. Lösungen leicht flüchtiger Gase, wie Ammoniak oder Schwefeldioxyd, werden besser in die Pipette hineingedrückt, etwa mit Hilfe eines Gummiballhandgebläses.

Das Entleeren der Pipetten geschieht folgendermaßen: Die Pipette wird senkrecht über das Aufnahmegefäß gehalten, unter dauerndem Anlegen ihrer Ablaufspitze an



Fig. 2

¹⁾ Hersteller: Fa. Bergmann K. G., Berlin-Zehlendorf.

dessen Wandung; etwa 15 bis 20 Sekunden, nachdem sich die Pipette entleert hat, wird ihre Spitze an der Gefäßwand abgestrichen (nicht ausblasen!).

Die Meßpipetten (Fig. 3) sind zylindrische, kalibrierte Glasröhren, die nun nicht nur, wie die Vollpipetten, ein einziges Volumen, sondern innerhalb gewisser Grenzen (etwa 10 ml) beliebige Flüssigkeitsmengen abzumessen gestatten. Sie werden hauptsächlich dann verwendet, wenn es sich um die Abmessung kleiner, gebrochener Milliliterzahlen handelt. Die Handhabung der Meßpipetten erfolgt genau so wie die der Vollpipetten.

Pipetten sollen stets hängend, nicht liegend, aufbewahrt und oben durch ein Papierhütchen vor dem Hineinfallen von Staub geschützt werden.

Unter B ü r e t t e n versteht man Meßpipetten, die an ihrem unteren Ende einen regulierbaren Ablauf besitzen. Es sind lange zylindrische Röhren, die in der Regel 50 ml

Fig. 3

enthalten und ihrer ganzen Länge nach kalibriert sind; sie sind in Zehntelmilliliter unterteilt. Auch die Büretten sind auf Abfluß geeicht. Fig. 4 veranschaulicht die Mohrsche Quetschhahnbürette; sie hat an ihrem unteren Ende ein kurzes Gummischlauchstück mit einem in eine Spitze auslaufenden gläsernen Ausflußbröhrchen. Der Verschluss der Bürette erfolgt hier durch einen Quetschhahn oder (nach Bunsen) durch ein kleines in den Gummischlauch gebrachtes Glasstäbchen. Fig. 5 zeigt eine durch einen

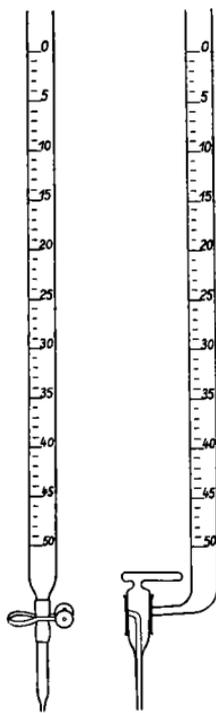


Fig. 4

Fig. 5

Glashahn verschlossene Bürette. Für Mikroanalysen werden „Mikrobüretten“ verwendet, die 5, 2 oder 1 ml enthalten und in Hundertstelmilliliter eingeteilt sind.

Zum Gebrauch werden die Büretten in senkrechter Stellung in ein Stativ eingespannt und derart mit der abzumessenden Flüssigkeit gefüllt, daß ihr Meniskus auf die Marke Null einsteht. Die Ablesung des Flüssigkeitsstandes beim Abmessen bestimmter Volumina in Büretten oder anderen Meßgefäßen geschieht an der Stelle, wo eine durch den tiefsten Punkt des Meniskus senkrecht zur Achse der Röhre gelegte Ebene deren Wandungen schneidet. Die Achse der Bürette muß hierbei natürlich genau senkrecht stehen. Um einen parallaktischen Ablesefehler zu vermeiden, muß man die Augen in gleiche Höhe mit dem Meniskus bringen. Diese Forderung ist leicht zu erfüllen, wenn die Teilstriche den ganzen oder halben Umfang der Bürette umlaufen; man hebt dann die Augen so hoch, daß der vordere und hintere Teil der Marke einander decken. Leider erschweren aber auch gewisse Reflexerscheinungen im begrenzenden Flüssigkeitsspiegel die genaue Ablesung des Bürettenstandes. Hier helfen die Gökelsche Visierblende und der Schellbachstreifen. Die Visierblende (Fig. 6) besteht aus einem Kartonstückchen, das mit zwei horizontal verlaufenden, scharf gegeneinander abgesetzten Streifen aus weißem und schwarzem Papier beklebt ist und mit einer Holzklammer oder dergleichen an der Bürette befestigt wird. Dadurch, daß man die schwarzweiße Grenzlinie (die schwarze Fläche nach unten!) ein wenig unterhalb des abzulesenden Meniskus bringt, verringert man störende Lichtreflexe sowie den parallaktischen Fehler. Viele Büretten tragen auf ihrer Rückwand einen schmalen blauen Streifen auf einem Milchglashintergrund (Schellbachstreifen, Fig. 7). In richtiger Augenhöhe erscheint hier

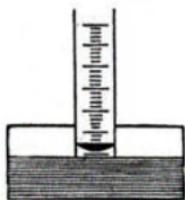


Fig. 6



Fig. 7

die Berührungsstelle der von der oberen und der unteren Fläche des Meniskus entworfenen Spiegelbilder als deutliche Einschnürung des blauen Streifens. Die Ablesung mit dem Schellbachstreifen ist sehr bequem, erfordert aber auch die richtige Augenhöhe.

Auch bei der Benutzung der Büretten, genau wie bei den Pipetten, hat die endgültige Ablesung des Flüssigkeitsstandes erst zu erfolgen, wenn das Nachrinnen der an der Bürettenwandung anhaftenden Flüssigkeit beendet ist. Hier genügt erfahrungsgemäß eine Wartezeit von 30 Sekunden bis zu 1 Minute. Eine Nichtbeachtung dieser Vorschrift gibt Anlaß zu merklichen Fehlern. — Um ein Verdunsten oder Verstauben der Lösungen zu vermeiden, verschließt man die Büretten mit einem kurzen Präparaten- oder Reagensgläschen.

2. Eichung und Nachprüfung der Meßgefäße

Bei der Eichung der Meßgefäße stößt man auf eine Reihe von Schwierigkeiten, die zunächst am Beispiel der Justierung eines Literkolbens erläutert werden sollen.

Als Liter hatten wir bereits den Raum definiert, den 1 kg reinsten Wassers bei 4° C, der Temperatur seiner größten Dichte, einnimmt, gewogen am Normalort im luftleeren Raum. Soll dieses Volumen in einem Gefäß festgelegt werden, so hängt die Lage des begrenzenden Meniskus von der Temperatur des Gefäßes ab, da ja der Glaskolben infolge seiner Ausdehnung bei steigender Temperatur auch einen größeren Raum umschließt. Man muß daher für das Gefäß eine bestimmte Normaltemperatur wählen. Als solche gilt jetzt fast allgemein 20° C. Will man also einen Literkolben eichen, so steht man vor der experimentell undurchführbaren Aufgabe, Wasser von $+4^{\circ}$ C in einem Gefäß von $+20^{\circ}$ C abzuwägen, und gleichzeitig diese Wägung im luftleeren Raum auszuführen. Diese Schwierigkeit läßt sich aber auf rechnerischem Wege umgehen. Denn ebenso, wie man die Wägung nicht im luftleeren Raum ausführt, sondern Korrekturen für den Auftrieb von Wasser und Gewichtsstück im luftgefüllten Raum anbringt,

benutzt man die Kenntnis der Gewichte von einem Liter Wasser bei anderen Temperaturen als 4°C und berücksichtigt die kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Gläser. Wenn wir also die Temperatur des Wassers und des Gefäßes sowie die Dichte der Luft kennen, die ihrerseits eine Funktion des Luftdrucks, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit darstellt, so können wir berechnen, wieviel Gramm Wasser von $t^{\circ}\text{C}$ bei der gleichen Temperatur $t^{\circ}\text{C}$ in den noch nicht geeichten Kolben eingewogen werden müssen, damit der Kolbeninhalt gerade den oben definierten Raum des wahren Liters einnimmt.

Diese Rechnung läßt sich folgendermaßen durchführen: 1 Liter Wasser von 4°C wiegt im Vakuum 1 kg, 1 Liter Wasser von $t^{\circ}\text{C}$ wiegt im Vakuum s kg, wenn s das spezifische Gewicht des Wassers bei $t^{\circ}\text{C}$ bezeichnet. Wird 1 Liter Wasser an der Luft gewogen, so wiegt es um so viel Gewichtseinheiten weniger, als das Gewicht des verdrängten Liters Luft ausmacht, verringert um das Gewicht der durch das Volumen der Messinggewichte verdrängten Luft (Auftrieb!).

Das mittlere Litergewicht der Luft beträgt $\lambda = 0,001205$ kg, das spezifische Gewicht des Messings ist ca. 8. Ein Liter Wasser wiegt also, an der Luft gewogen, um $0,001205 - \frac{s \cdot 0,001205}{8}$ kg weniger als im Vakuum; das durch Wägung an der Luft ermittelte Gewicht eines Liters Wasser von $t^{\circ}\text{C}$ beträgt somit

$$p_1 = s - \left(0,001205 - \frac{s \cdot 0,001205}{8} \right) \text{ kg.} \quad (1)$$

Die durch diesen Ausdruck zu berechnende Wassermenge müßte man also in den Kolben einwiegen, um in ihm genau 1 Liter Wasser von $t^{\circ}\text{C}$, also von der Versuchstemperatur, festzulegen. Das war aber nicht unsere Aufgabe, wir sollten vielmehr die Wassermenge von der Temperatur $t^{\circ}\text{C}$ berechnen, die, in unseren Kolben gebracht, bei 20°C ein Liter einnehmen würde.

Wenn ein Glasgefäß bei 20°C gerade ein Liter enthält, so wird es bei einer anderen Temperatur, $t^{\circ}\text{C}$, ein Volumen enthalten, das entweder größer oder kleiner ist als ein Liter. Denn das Glas dehnt sich aus, wenn es wärmer wird, zieht sich zusammen, wenn es sich abkühlt. Der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases beträgt pro 1°C : $\alpha = 0,000027$. Ein Meßkolben, der bei 20°C bis zu seiner Eichmarke genau 1 Liter faßt, enthält also bei 1°C

$$1 + 0,000027 \cdot (t - 20) \text{ Liter.}$$

Um in einem Meßkolben einen Raum festzulegen, der genau ein Liter bei der Versuchstemperatur $t^{\circ}\text{C}$ umschließt, muß man die nach Gleichung (1) berechnete Wassermenge p_1 (von der Temperatur $t^{\circ}\text{C}$) in den Kolben einwiegen. Um in einem Meßkolben einen Raum abzugrenzen, der bei 20°C genau ein Liter umfaßt, muß man

$$p = [1 + 0,000027 (t - 20)] \cdot p_1 \quad (2)$$

kg Wasser von $t^{\circ}\text{C}$ in den Kolben einwiegen.

Wir wollen die Rechnung an einem praktischen Beispiel durchführen. Ein noch nicht markierter Literkolben soll geeicht werden. Er wird zunächst gesäubert und getrocknet. Dann läßt man ihn längere Zeit in dem Raume stehen, in dem er „justiert“ werden soll, zusammen mit dem reinen destillierten Wasser, das zu seiner Eichung dienen soll; Kolben und Wasser werden dadurch auf die gleiche Temperatur $t^{\circ}\text{C}$ gebracht. Diese möge 21°C betragen. Die vollständige Gleichung (2) lautet:

$$p = [1 + 0,000027 (t - 20^{\circ})] \cdot \left[s - 0,001205 + \frac{s \cdot 0,001205}{8} \right] \text{ kg.}$$

In diesem Fall ist $t = 21^{\circ}\text{C}$, und s , die Dichte des Wassers bei 21°C , beträgt 0,99802. Daraus ergibt sich: $p = 0,99699 \text{ kg} = 996,99 \text{ g}$.

Wir müssen also 996,99 g Wasser in unseren Kolben einwiegen. Das geschieht folgendermaßen: Wir stellen den Kolben auf die linke Waagschale einer guten Trierwaage, stellen ein kg-Gewichtsstück daneben und bringen die Waage durch Auflegen von geeigneten Gewichtsstücken auf die rechte Waagschale ins Gleichgewicht. Dann nehmen wir das kg-Gewichts-

stück von der linken Waagschale, legen statt seiner das Differenzgewicht ($1000 - p$), die sogenannte *Zulage* — hier 3,01 g — zum Kolben, und füllen nun in diesen vorsichtig so lange Wasser ein, bis das Gleichgewicht wiederhergestellt ist. Der Kolben wird dann von der Waage genommen, ein Papierstreifen mit geradem Rand derart um den Kolbenhals geklebt, daß die durch den so entstandenen Kreis gelegte Ebene den tiefsten Punkt des Meniskus berührt, und die durch den Papierstreifen bezeichnete Marke in geeigneter Weise auf dem Glase angebracht (eingeätzt oder eingeritzt).

Der aus Gleichung (2) für p errechnete Wert ist stets kleiner als 1 kg. Um die Zulage ($1000 - p$) nicht jedesmal umständlich ausrechnen zu müssen, benutzt man eine erstmalig von W. Schlösser (1903) angegebene Tabelle, der die für alle Temperaturen (t) zwischen $9,0^\circ$ und $30,9^\circ\text{C}$ gültigen Zulagen entnommen werden können. Diese Tafel gibt die Zulagen, die für die Eichung eines Liters Wasser erforderlich sind, in Milligrammen an und gilt für eine Normaltemperatur von 20°C , eine Temperatur der Luft von 15°C und eine normale mittlere Luftfeuchtigkeit (Tabelle 1).

Beträgt der Luftdruck nicht 760 mm, so muß der aus der Tabelle entnommene Wert für jedes Millimeter über oder unter 760 mm um 1,4 mg vergrößert oder verringert werden, und falls die Temperatur der umgebenden Luft eine andere ist als 15°C , so erfordert jeder Temperaturgrad, um den sie höher liegt, eine Verkleinerung des Zulagewertes um 4 mg, und umgekehrt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß für den Fall der Wahl einer anderen Normaltemperatur (t_n) als 20°C die in der Tabelle genannten Zahlenwerte um $(t_n - 20) \cdot 25$ mg zu erhöhen sind, falls t_n größer ist als 20°C , dagegen um $(20 - t_n) \cdot 25$ mg verringert werden müssen, falls t_n unterhalb 20°C liegt.

Die Nachprüfung eines bereits geeichten Meßkolbens erfolgt in ganz analoger Weise; er wird, je nachdem er auf Einguß oder Ausfluß geeicht ist, in trockenem oder feuchtem Zustande tariert, bis zur Marke mit temperiertem Wasser gefüllt und gewogen. Dabei wird die Temperatur des Wassers genau gemessen. Die Prüfung wird mehrfach wiederholt und das mittlere Ergebnis der Wägungen mit

Tabelle 1

Zulagetafel, gültig für 9,0° bis 30,9° C.

t	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
9°	1549	1554	1558	1563	1569	1574	1579	1585	1590	1596
10°	1602	1608	1614	1621	1627	1634	1641	1648	1655	1662
11°	1669	1676	1684	1692	1699	1707	1715	1724	1732	1740
12°	1749	1758	1767	1776	1785	1794	1803	1813	1822	1832
13°	1842	1852	1862	1872	1882	1893	1903	1914	1925	1936
14°	1947	1959	1970	1981	1993	2004	2016	2028	2040	2053
15°	2065	2078	2090	2103	2116	2129	2142	2155	2168	2182
16°	2195	2209	2223	2237	2251	2265	2279	2294	2308	2323
17°	2337	2352	2367	2382	2397	2413	2428	2443	2459	2475
18°	2490	2506	2522	2539	2555	2571	2588	2604	2621	2638
19°	2654	2671	2688	2706	2723	2740	2758	2775	2793	2811
20°	2829	2847	2865	2883	2901	2920	2938	2957	2976	2995
21°	3014	3033	3052	3071	3091	3110	3130	3150	3170	3190
22°	3210	3230	3250	3270	3291	3311	3332	3352	3373	3394
23°	3415	3436	3457	3478	3500	3521	3543	3564	3586	3608
24°	3630	3652	3674	3697	3719	3742	3764	3787	3810	3833
25°	3856	3879	3902	3926	3949	3973	3996	4020	4044	4068
26°	4091	4115	4140	4164	4188	4212	4237	4261	4286	4311
27°	4336	4361	4386	4411	4436	4461	4487	4512	4538	4563
28°	4589	4615	4641	4667	4693	4719	4745	4772	4798	4824
29°	4851	4878	4904	4931	4958	4985	5012	5039	5067	5094
30°	5121	5149	5177	5204	5232	5260	5288	5316	5344	5372

dem für die betreffende Temperatur nach Gleichung (2) errechneten Gewicht verglichen. Eine etwaige Abweichung gibt den Fehler der Eichung an. Er darf für

Kolben von.....	2000	1000	500	250	100 ml
einen eben noch zulässigen maximalen Fehler von	0,5	0,25	0,14	0,08	0,08 ml

nicht überschreiten.

Die Eichung der Pipetten erfolgt entsprechend den bisherigen Ausführungen derart, daß man zunächst durch mehrere rohe Bestimmungen die ungefähre Lage der Marke ermittelt. Die Pipette wird dann bis zu dieser Marke gefüllt, das Wasser in ein austariertes Wägegglas entleert und gewogen und nun die Lage der Marke so lange verschoben, bis die Differenz zwischen dem Gewicht des ausgeflossenen Wassers und dem für den gewünschten Inhalt errechneten Wassergewicht unterhalb der noch zulässigen Abweichung liegt. Diese beträgt für Vollpipetten von

Inhalt	100	50	25	20	10	2 ml
zulässige Fehler	0,07	0,05	0,025	0,025	0,020	0,006 ml

Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß die Entleerung der Pipetten während der Eichung durch Auslaufenlassen an der Wand des Aufnahmegefäßes und Abstrich (nicht Ausblasen!) 15 Sekunden nach dem Auslaufen zu erfolgen hat, und daß die Pipetten im Gebrauch in gleicher Weise entleert werden müssen! — Die Nachprüfung bereits geeichter Pipetten erfolgt in analoger Weise.

Für die Büretten soll hier nur die Methode angegeben werden, die zur Nachprüfung der Richtigkeit ihrer Eichung angewendet wird. Die Bürette wird senkrecht eingespannt, mit temperiertem Wasser genau bis zur Nullmarke gefüllt und zunächst bis ein wenig oberhalb der 5 ml-Markierung in freiem Strahl in ein austariertes größeres Wägegglas abgelassen. Nachdem man eine Minute gewartet hat (Ab-rinnen!), läßt man genau bis zur Marke ausfließen, streicht die Auslaufspitze an der Wand des Wägegläschens ab und wägt das aufgefangene Wasser. Die Wägung wird mehrmals wiederholt, ihr Mittelwert für die Rechnung benutzt. Dann werden in der gleichen Weise nacheinander die Bereiche 0—10, 0—15, 0—20, 0—30, 0—40 und 0—50 ml nachgeprüft. Hier muß besonders darauf hingewiesen werden, daß die Bürette vor der Prüfung dieser Intervalle jedesmal wieder bis zur Nullmarke aufgefüllt werden muß. Würde man die Intervalle 0—5, 5—10, 10—15, 15—20,

20—30, 30—40 und 40—50 ml auswägen, so würden sich die bei jeder Ablesung unvermeidlichen Beobachtungsfehler addieren, und die Nacheichung würde erheblich weniger genau ausfallen.

Die Differenzen der gefundenen Wassergewichte von den nach der Gleichung (2) errechneten Werten ergeben die Abweichungen der Bürette vom wahren Volumen. Sie werden zweckmäßig in einer graphischen Darstellung niedergelegt, wie sie Fig. 8 wiedergibt. Hier sind die Fehler in Hundertstelmillilitern als Ordinaten, die vorhandenen Bürettengraduierungen als Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen worden; man erhält dadurch einen Kurvenzug, der die für jede beliebige Marke der Bürettenskala gültige Korrektur ohne weiteres abzulesen erlaubt. Die Gesamtabweichung einer 50 ml-Bürette darf nicht mehr als 0,04 ml betragen.

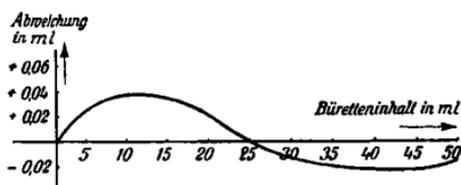


Fig. 8

Alle Meßgeräte tragen eine Bezeichnung, die über die Art ihrer Eichung genaue Angaben macht. Ein mit

$$250 \text{ ml } \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ (E)}$$

gekennzeichneten Kolben enthält beispielsweise bei einer Normaltemperatur von 20° C genau 250 Tausendstel eines wahren Liters und ist auf Einguß geeicht. Ganz entsprechende Angaben finden wir auf Pipetten und Büretten, zum Beispiel

$$25 \text{ ml } \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ (A)}.$$

Das (A) bezeichnet hier die Eichung auf Ausguß.

Zuweilen trifft man noch Meßgeräte an, die nicht auf das „wahre“, sondern auf das „Mohrsche“ Liter geeicht sind.

Unter einem Mohrschen Liter versteht man das Volumen von 1 kg Wasser bei 15° bzw. 20° C, je nachdem, bei welcher Temperatur der Kolben justiert wurde. Die Bezeichnung lautet dann etwa:

$$1000 \text{ ml } \frac{15^\circ}{15^\circ} \text{ (E) oder } 50 \text{ ml } \frac{20^\circ}{20^\circ} \text{ (A).}$$

Die Vernachlässigung der Luftdichte, des Auftriebs der Messinggewichte usw. macht die Mohrsche Literdefinition zu unsicher, um sie heute noch zu verwenden. Ein Mohrsches Liter faßt bei 15° C 1,00194, bei 17,5° C 1,00234, bei 20° C 1,00281 wahre Liter.

3. Das Reinigen und Trocknen der Meßgefäße und Glasgeräte

Es ist selbstverständlich, daß die zu quantitativen Arbeiten benutzten Meßgeräte, ebenso wie die Bechergläser, Schalen, Kolben usw., nur in völlig sauberem Zustand verwendet (und geeicht) werden. Hier kommt es hauptsächlich darauf an, ein „fettfreies Ablaufen“ zu erzielen, d. h., zu erreichen, daß die Glaswand überall gleichmäßig benetzt wird.

Zur Reinigung dienen Wasser sowie verdünnte und konzentrierte Säuren und Laugen. Ein fettfreies Ablaufen läßt sich durch folgende Mittel erzielen: 1. Alkohol, 2. eine Auflösung von Chromsäureanhydrid in starker Schwefelsäure oder ein Gemisch gesättigter Natriumdichromatlösung mit konzentrierter Schwefelsäure (am wirksamsten ist warme „Chromschwefelsäure“), 3. eine starke, neutrale Kaliumpermanganatlösung, mit der die Geräte längere Zeit in Berührung gebracht werden; ein Nachspülen mit Salzsäure läßt naszierendes Chlor entstehen, das eine besonders gründliche Oxydation bewirkt. Am schnellsten reinigt fast wasserfreie Salpetersäure (spez. Gew. 1,52). In besonders hartnäckigen Fällen werden die Gefäße mehrere Minuten lang mit Wasserdampf behandelt (ausgedämpft).

Das Trocknen der Meßgefäße geschieht durch Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstromes vermittels der Wasserstrahlpumpe. Ein vorangegangenes Ausspülen der Gefäße mit reinem Alkohol oder ein Vorwärmen und Vortrocknen der hindurchströmenden Luft beschleunigt das Trocknen. Die Luft soll in jedem Fall durch Watte oder dergleichen filtriert werden, um die Gefäße vor Staub zu schützen. Das zeitraubende

Trocknen der Pipetten und Büretten kann man dadurch umgehen, das man sie mehrmals mit geringen Mengen der gleichen Lösung ausspült, mit der sie gefüllt werden sollen.

II. Die Maßflüssigkeiten

1. Empirische Lösungen und Normallösungen

Zu Beginn der Entwicklung maßanalytischer Methoden, in den ersten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts, pflegte man die Lösungen rein empirisch so anzusetzen, daß ein Liter einem oder einigen Grammen der zu bestimmenden Substanz entsprach. So entwickelte Gay-Lussac, der Begründer der Maßanalyse, im Jahre 1832 eine noch heute benutzte Silberbestimmungsmethode (s. S. 191), die eine Kochsalzlösung verwendet, von der ein Liter genau 5 g Silber anzeigt; oder Margueritte, dem wir die maßanalytische Benutzung des Kaliumpermanganats verdanken (1846), schreibt eine „Chamaeleonlösung“ vor, von der ein Liter genau 10 g Eisen entspricht. Der Vorteil dieser Gehaltsgebung lag darin, daß bei Benutzung von Büretten mit 100 ml Inhalt und bei Einwaage von 1 g eisenhaltiger Legierung nach Titration ihrer Auflösung ihr Prozentgehalt an Eisen direkt an der Bürette abgelesen werden konnte. Sehr bald erwies sich aber doch die Unzweckmäßigkeit solcher empirischer Lösungen. Denn man lernte z. B. mit Kaliumpermanganatlösungen nicht nur Eisen, sondern auch die verschiedensten anderen Stoffe bestimmen, wie z. B. Wasserstoffperoxyd, salpetrige Säure, Oxalsäure. Man müßte also, wollte man ebenso wie Margueritte beim Eisen verfahren, für jeden dieser Stoffe eine besondere Titerlösung bereithalten, die also jeweils zehn Gramm Wasserstoffperoxyd, Oxalsäure usw. anzeigen würde, oder man müßte jedesmal umständliche Umrechnungen durchführen. Aus diesem Grunde hat man schon frühzeitig den Gebrauch der sog. „Normallösungen“ in die Maßanalyse eingeführt (Griffin und Mohr, vgl. Fr. Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode. Braunschweig 1877).

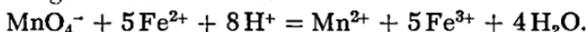
Eine Normallösung enthält im Liter ein Grammäquivalent (abgekürzt: val) des gelösten Stoffes, also eine Menge, die nach ihrem chemischen Wirkungswert jeweils einem Grammatom Wasserstoff oder einem halben Grammatom Sauerstoff entspricht. Dieser Definition liegt also nicht

mehr das Gramm, sondern das Äquivalentgewicht zugrunde!

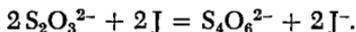
Das Äquivalentgewicht eines Stoffes ergibt sich allgemein durch Division seines Molekulargewichts durch die Wertigkeit, die er in der fraglichen Reaktion gegenüber dem zu titrierenden Stoff betätigt bzw. bei Redox-Reaktionen durch die Wertigkeitsänderung, die bei der Reaktion eintritt.

Folgende Beispiele mögen das erläutern; ihre nähere Besprechung erfahren sie in den folgenden Abschnitten.

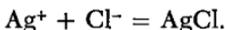
1. Eine normale Kaliumpermanganatlösung, die zu Oxydationsreaktionen in saurer Lösung verwendet werden soll, enthält im Liter ein Fünftel Mol Kaliumpermanganat, also $\frac{158,04}{5} = 31,608$ g KMnO_4 , denn das siebenwertige Mangan der Permanganatstufe vermag z. B. 5 Eisen(II)-Ionen in 5 Eisen(III)-Ionen überzuführen, wobei es selbst zu zweiwertigem Mangan reduziert wird:



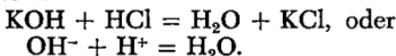
2. Eine normale Natriumthiosulfatlösung enthält im Liter ein Mol Natriumthiosulfat = 248,19 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ein Mol Natriumthiosulfat entspricht z. B. einem Grammatom Jod, dieses wieder ist einem Grammatom Wasserstoff äquivalent:



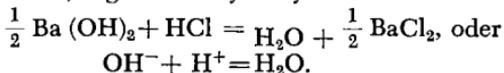
3. Eine normale Silbernitratlösung enthält im Liter ein Grammol = 169,888 g Silbernitrat. Ein Mol Silbernitrat entspricht 1 Grammatom Chlor und damit 1 Grammatom Wasserstoff:



4. Eine normale Kalilauge enthält im Liter ein Grammol = 56,108 g Kaliumhydroxyd. Ein Mol Kalilauge neutralisiert ein Mol Chlorwasserstoffsäure, entspricht also einem Grammatom Wasserstoff:



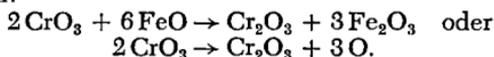
Eine normale Barytlauge jedoch enthält im Liter nur ein halbes Mol = 85,69 g Bariumhydroxyd:



5. Eine normale Kaliumdichromatlösung, die zu Oxydationsreaktionen in saurer Lösung verwendet werden soll, enthält im Liter $\frac{1}{6}$ Mol Kaliumdichromat, also $\frac{294,22}{6} = 49,036$ g, denn die beiden sechswertigen Chromatome des Dichromats können zusammen z. B. 6 Eisen(II)-Ionen zu 6 Eisen(III)-Ionen oxydieren, wobei sie selbst zum dreiwertigen Chrom reduziert werden:



Dieser Vorgang läßt sich rein formal auch folgendermaßen beschreiben:



Die in einem Mol Kaliumdichromat enthaltenen CrO_3 -Menge vermag also gleichsam drei Grammatome Sauerstoff abzugeben. Diese wiederum sind sechs Grammatomen Wasserstoff äquivalent. Einem Grammatom Wasserstoff entspricht also $\frac{1}{6}$ Mol Kaliumdichromat.

6. Eine normale Kaliumdichromatlösung jedoch, die nicht zu Oxydationen, sondern zur Ausfällung von Bariumionen dienen soll, enthält im Liter $\frac{1}{4}$ Mol Kaliumdichromat; denn hier fällt ein Mol Kaliumdichromat 2 Grammatome Barium aus; diese entsprechen 4 Grammatomen Wasserstoff. Einem Grammatom Wasserstoff ist also in diesem Fall $\frac{1}{4}$ Mol Kaliumdichromat äquivalent:



Aus den beiden letzten Beispielen geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß das Äquivalentgewicht eines Stoffes keine konstante Größe darstellt, sondern für verschiedene Reaktionsmöglichkeiten verschiedene Werte besitzen kann.

Die großen Vorteile der Normallösungen liegen auf der Hand:

1. Gleiche Volumina von Lösungen gleicher „Normalität“ (gleichen Titer) enthalten äquivalente Stoffmengen; 20 ml einer normalen Salzsäure neutralisieren gerade 20 ml einer normalen Kalilauge. Dadurch vereinfachen sich alle Rechnungen erheblich.

2. Ein Liter einer normalen Maßlösung zeigt die verschiedenen Stoffe, mit denen sie reagiert, im Verhältnis

ihrer Äquivalentgewichte an. Ein Liter normaler Kaliumpermanganatlösung entspricht z. B. $\frac{1}{2}$ Mol salpetriger Säure = 23,5 g, 1 Mol Eisen = 55,85 g, $\frac{1}{2}$ Mol Braunstein = 43,47 g. Auch dadurch wird die Berechnung der Analysen sehr erleichtert.

3. Die Zahl der bei einer Titration verbrauchten Milliliter der Normallösung ergibt direkt den Prozentgehalt der analysierten Substanz an dem gesuchten Bestandteil, wenn man von der Substanz soviel Gramm zur Analyse verwendet, wie einem Zehntel des Äquivalentgewichts des gesuchten Bestandteils entspricht. Es möge z. B. die in einem Gemisch von Natriumchlorid und Natriumnitrat enthaltene Natriumchloridmenge in Prozenten gesucht sein. Wir wägen dann 5,8448 Gramm unseres Gemisches ab, eine Menge also, die $\frac{1}{10}$ Grammäquivalent Natriumchlorid entspricht, und titrieren mit einnormaler Silbernitratlösung. Da ein Liter einnormaler Silbernitratlösung 58,448 g NaCl entspricht, zeigt 1 ml 0,0584 g also $\frac{1}{100}$ oder 1% unserer Einwaage an. Die Analyse wird noch besser mit einer zehntelnormalen Lösung und $\frac{1}{100}$ Äquivalentgewicht Einwaage durchgeführt.

Praktisch arbeitet man überhaupt im allgemeinen nicht mit einnormalen ($n/1$), sondern mit $n/10$, und $n/5$, seltener mit $n/2$, $n/20$ oder $n/100$ Lösungen.

2. Die Bereitung und Einstellung der Lösungen

Man unterscheidet zweckmäßig genaue Normallösungen und ungefähr normale Lösungen.

Die Normallösungen werden grundsätzlich so hergestellt, daß man ein Grammäquivalent des fraglichen Stoffes (oder einen definierten Bruchteil davon) auf einer Analysenwaage abwägt, quantitativ in den sorgfältig gereinigten Meßkolben hinüberspült, diesen zu etwa drei Vierteln seines Raumes mit Wasser von Zimmertemperatur anfüllt, unter kräftigem Umschütteln die Substanz vollständig in Lösung bringt, vorsichtig, zuletzt tropfenweise Wasser genau bis zur Marke nachgibt und gut durchmischt.

Da der Kolben auf 20° C geeicht ist, machen wir einen kleinen Fehler, wenn wir bei anderen Temperaturen auffüllen. Dieser Fehler muß bei exakten Bestimmungen korrigiert oder rechnerisch berücksichtigt werden. Geschieht das Auffüllen bei Temperaturen oberhalb 20° C, so ist die Lösung noch zu konzentriert, denn sie würde bei 20° C einen kleineren Raum einnehmen als den eines Liters; umgekehrt liegen die Dinge, wenn der Kolben bei niedrigeren Temperaturen aufgefüllt würde.

Lösung und Literkolben mögen t° C haben. Bezeichnen α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases ($\alpha = 0,000027$) und β denjenigen der Lösung ($\beta = 0,00019$ für Wasser und n/10 Lösungen), so hat der bei 20° C geeichte Meßkolben bei t° C das Volumen

$$v_{20} \cdot [1 + \alpha (t - 20)] \quad (\text{siehe S. 22}).$$

Das gleiche Volumen hat natürlich die Lösung im Kolben. Bei 20° C würde diese Lösung jedoch folgenden Raum einnehmen:

$$v_{20} \cdot \frac{1 + \alpha (t - 20)}{1 + \beta (t - 20)}.$$

Dieser Ausdruck erlaubt die Berechnung der Beträge, um die ein bei Temperaturen oberhalb oder unterhalb 20° C bis zur Marke reichendes Flüssigkeitsvolumen bei 20° C vom wahren Liter abweicht. Diese Abweichungen hat W. Schlösser (1905) berechnet und in einer Tabelle niedergelegt, der wir folgende Zahlen entnehmen:

Tabelle 2

Temperatur:	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	
Abweichung	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
in ml:	1,23	1,16	1,08	0,99	0,88	0,76	0,63	0,49	0,34	0,17	
Temperatur:	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
Abweichung	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
in ml:	0,00	0,18	0,37	0,58	0,80	1,03	1,26	1,50	1,76	2,02	2,29

Die Zahlen gelten für Wasser und n/10 Lösungen.

Ein Beispiel möge die Durchführung der Korrektur erläutern: Wir haben uns genau ein Grammäquivalent Kaliumbromat abgewogen und bei 25° C in einem auf 20° C geeichten Literkolben bis zur Marke aufgefüllt. Bei der Normaltemperatur von 20° C würde unsere Lösung dann (1000—1,03) ml = 998,97 ml einnehmen. Sie ist also zu konzentriert; sie enthält

in 998,97 ml so viel Kaliumbromat, wie sie in 1000 ml enthalten sollte. 1 ml dieser Lösung also entspricht $\frac{1000}{998,97} = 1,001$ ml einer wirklich n/10 Lösung von 20° C.

Der Bruch, der das theoretische Volumen im Zähler, das wirkliche im Nenner enthält, heißt *Normalfaktor* oder *Normalität* der Lösung. Durch Multiplikation mit diesem Faktor können beliebige Volumina unserer Lösung in die entsprechenden Milliliterzahlen einer wirklich normalen Lösung umgerechnet werden.

Wollen wir lieber eine genau normale Lösung bereiten, so müssen wir noch die aus der obigen Tabelle zu entnehmende Milliliterzahl, im speziellen Fall unserer Kaliumbromatlösung also 1,03 ml, zu 1 l unserer Lösung hinzugeben.

Diese direkte Herstellung genauer Normallösungen (durch einfaches Abwägen) ist aber nur dann möglich, wenn die zum Liter aufzulösende „Titersubstanz“ drei Bedingungen erfüllt. Erstens muß sie chemisch absolut rein sein, also eine ihrer chemischen Formel genau entsprechende Zusammensetzung besitzen, oder sie muß wenigstens durch einfache Operationen, wie Umkristallisieren und Trocknen leicht und sicher auf den verlangten hohen Reinheitsgrad gebracht werden können. Zweitens muß sich die Titersubstanz ohne Schwierigkeit auf der Waage genau abwägen lassen; sie darf also z. B. nicht sauerstoffempfindlich sein oder Kohlendioxyd und Feuchtigkeit der umgebenden Luft „anziehen“. Und drittens darf sich der chemische Wirkungswert einer frisch bereiteten Normallösung der fraglichen Titersubstanz bei längerem Aufbewahren nicht mehr ändern, wie das z. B. bei Kaliumpermanganat- und Natriumthiosulfatlösungen der Fall ist. Durch indirektes Abwägen lassen sich genaue Normallösungen z. B. folgender Titersubstanzen herstellen: Kaliumdichromat, Kaliumbromat, Natriumoxalat, Natriumchlorid, Silbernitrat, Natriumkarbonat u. a.

Für hohe Genauigkeitsanforderungen (Präzisionsbestimmungen) muß beim Einwägen der Auftrieb in Luft berücksichtigt werden (Atom- und Molekulargewichte sind stets für eine Wägung im Vacuum berechnet). Die in Luft abzuwägende

Substanzmenge ermittelt man durch Anbringung von Korrektionsgliedern, für die es tabellarische Zusammenstellungen gibt (vgl. [55]).

In allen Fällen, wo diese drei an die Titrsubstancen zu stellenden Anforderungen nicht erfüllt sind, also z. B. bei allen verdünnten Säuren und Alkalien, muß man genaue Normallösungen auf indirektem Wege bereiten, d. h. man muß zunächst durch eine rohe Einwaage eine Lösung herstellen, deren Konzentration etwas größer ist als die beabsichtigte, man muß dann den chemischen Wirkungswert der so erhaltenen Lösung durch eine geeignete Titration, „Einstellung“, ermitteln (siehe unten) und schließlich so viele Milliliter Wasser hinzufügen, als zur Bereitung einer genauen Normallösung noch erforderlich sind.

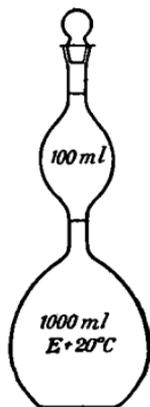


Fig. 9

Dazu verwendet man praktisch den sog. „Wislicenuskolben“. Sein Hals ist, wie Fig. 9 zeigt, zu einer Kugel erweitert. Oberhalb und unterhalb dieser Kugel befindet sich je eine Markierung. Der Kolben faßt bis zur unteren Marke 1000 ml, bis zur oberen 1100 ml. Um diesen Kolben zur Herstellung einer Normallösung zu benutzen, bereiten wir uns also zunächst 1100 ml einer etwas zu starken (1–9%) Lösung und entnehmen dem Kolben mehrere Proben, insgesamt aber weniger als 100 ml, die wir zur Ermittlung ihres wahren Wirkungswerts benutzen. Dann entleeren wir den Kolben so weit, daß der Meniskus der Lösung genau auf die untere Marke (1000 ml) einsteht, und geben nun aus einer Bürette noch soviel Wasser hinzu, als nach dem Ergebnis der Gehaltsprüfung unserer Lösung erforderlich ist, um eine genaue Normallösung zu erhalten.

Beispiel: Es soll eine genau 0,1-n Natriumthiosulfatlösung bereitet werden. Wir wägen ungefähr 0,13 Mole Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, also 28 g, in den Wislicenuskolben ein und füllen auf die obere Marke auf. Der Kolben enthält jetzt — die Temperatur betrage 20°C — 1100 ml. Wir füllen dann eine saubere und trockne Bürette mit unserer Lösung und titrieren nun mehrere Male je 25 ml einer Jodlösung genau bekannten Gehaltes (siehe S. 88). Wir finden so, daß durch-

schnittlich 24,36 ml unserer Natriumthiosulfatlösung 25 ml einer genau 0,1-n Jodlösung entsprechen. Unsere Lösung ist also zu stark. Um sie genau 0,1-normal zu machen, müssen wir ihr zu je 24,36 ml noch $(25,0 - 24,36) = 0,64$ ml Wasser hinzufügen, für 1000 ml also $\frac{1000}{24,36} \cdot 0,64 = 26,69$ ml. Zu

diesem Zweck entnehmen wir dem Kolben so viel Milliliter unserer Lösung, daß der Meniskus genau auf die untere Marke einsteht, und lassen noch 26,29 ml Wasser aus einer Bürette in den Meßkolben einfließen. Die Lösung ist dann nach dem Umschütteln genau 0,1-normal.

Im allgemeinen aber ist es gar nicht nötig, sich so große Mühe mit der Herstellung einer genau 0,1-n Lösung zu machen; man arbeitet vielmehr meistens mit Lösungen, die ungefähr 1,0-n, 0,1-n oder 0,01-n sind, stellt ihre Abweichung genau fest und setzt diese später stets in Rechnung. So werden insbesondere alle Reagenzien, deren Lösungen keinen zeitlich konstanten Wirkungswert haben (Permanganat-, Thiosulfatlösungen u. a.), im allgemeinen nur als ungefähr normale Lösungen verwendet. Ihre Herstellung ist denkbar einfach: Man wägt auf einer Handwaage ganz roh das gewünschte Äquivalentgewicht ab und füllt im Meßkolben auf das beabsichtigte Volumen auf.

Um jedoch nunmehr den wahren chemischen Wirkungswert zu ermitteln, muß man ihren „Titer stellen“. Diese „Titerstellung“ oder „Einstellung“ geschieht unter Zuhilfenahme sogenannter „Urtitersubstanzen“, d. h. geeigneter chemischer Stoffe, die nun aber sämtliche oben an die Titersubstanzen gestellten Bedingungen mit besonderer Genauigkeit erfüllen. Sie müssen also absolut rein, leicht zu wägen und völlig haltbar sein.

Besonders reine käufliche Substanzen tragen die Bezeichnung „pro analysi“. Von den Lieferfirmen wird meist ein Attest über Art und Konzentration der Verunreinigungen beigegeben.

Die T i t e r s t e l l u n g wird ganz allgemein folgendermaßen vorgenommen: Man wägt mehrere Proben der Urtitersubstanz bis auf $\pm 0,1$ mg genau ab, löst sie in Erlenmeyerkolben von 300 bis 400 ml Inhalt auf und titriert sie

mit der einzustellenden ungefähr normalen Lösung. Aus dem bekannten Gewicht der Ursubstanzprobe läßt sich berechnen, wieviel Milliliter einer g e n a u e n Normallösung bis zum Äquivalenzpunkt verbraucht würden. Der Bruch, der sich aus dieser Zahl als Zähler und aus dem wirklich verbrauchten Volumen als Nenner ergibt, bezeichnet die wahre Normalität der Lösung; man nennt ihn auch ihren *N o r m a l f a k t o r*.

Es muß hier nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Titerstellung der Lösungen mit ganz besonders großer Genauigkeit erfolgen muß, da ja jeder Fehler, der hier gemacht wird, in sämtlichen Bestimmungen wiederkehrt, die mit der fraglichen Lösung durchgeführt werden. Ein fehlerhafter Normalfaktor fälscht alle Analysen!

Der Fehler, den man bei der Titerstellung macht, hängt von der Genauigkeit der benutzten Arbeitsmethode ab; er soll eine Grenze von $\pm 0,1\%$ nicht überschreiten.

Eine ausführliche Darstellung der methodischen Fehler findet man z. B. in [46], [82], [92], auf die hier verwiesen sei (s. S. 132).

Zweiter Teil

Die klassischen Methoden der Maßanalyse

Die Maßanalyse kann nach verschiedenen Gesichtspunkten gegliedert werden, z. B. nach der Art der Endpunkterkennung oder nach dem Charakter der chemischen Vorgänge, die den einzelnen Methoden zugrunde liegen.

Die Endpunkterkennung erfolgt bei allen klassischen Methoden der Maßanalyse dadurch, daß eine deutlich sichtbare Farbänderung oder Fällung beim Äquivalenzpunkt eintritt. In den meisten Fällen muß man zu dieser Sichtbarmachung des Äquivalenzpunktes Indikatoren (s. S. 14 und 123) verwenden. In neuerer Zeit sind mehr und mehr auch physikalische Methoden in Aufnahme gekommen, die den Endpunkt in anderer Weise anzeigen (vgl. XVI, S. 220). Wir besprechen im folgenden zunächst die klassischen Methoden.

Nach dem Charakter der chemischen Reaktionen, die den maßanalytischen Methoden zugrunde liegen, unterscheidet