

SAMMLUNG GÖSCHEN BAND 221

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

I

Sechste Auflage

Mit 18 Figuren



W a l t e r d e G r u y t e r & C o .

vormals G. J. Göschen'sche Verlagsbuchhandlung · 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 02 21

Druck von Lemke, Graph. Kunstanstalt, Berlin O 17

Inhalt des ersten Bandes.

	Seite
Literatur	6
Einführung und Grundbegriffe	8
Erster Teil: Die praktischen Grundlagen der Maßanalyse	12
I. Kapitel: Die Praxis der Volumenmessung	12
1. Die Meßgefäße	12
2. Eichung und Nachprüfung der Meßgefäße	17
3. Das Reinigen und Trocknen der Meßgefäße und Glasgeräte	24
II. Kapitel: Die Maßflüssigkeiten	25
1. Empirische Lösungen und Normallösungen	25
2. Die Bereitung und Einstellung der Lösungen	28
Zweiter Teil: Die klassischen Methoden der Maßanalyse	33
Erster Abschnitt: Die Oxydations- und Reduktionsanalysen ..	34
III. Kapitel: Oxydations- und Reduktionsvorgänge	34
1. Definition der Begriffe Oxydation und Reduktion	34
2. Oxydations- und Reduktionspotentiale	36
IV. Kapitel: Die Manganometrie	40
1. Die Oxydationswirkung des Kaliumpermanganats	40
2. Die Bereitung und Einstellung der Kaliumpermanganatlösung	41
3. Die Bestimmung des zweiwertigen und des dreiwertigen Eisens in schwefelsaurer Lösung	46
4. Die Bestimmung des zweiwertigen und des dreiwertigen Eisens in salzsaurer Lösung	49
5. Die Bestimmung des Urans und der Phosphorsäure	53
6. Die Bestimmung der Oxalsäure und des Calciums	54
7. Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds und der Perschwefelsäure	55
8. Die Bestimmung der salpetrigen Säure und der Nitrose	56
9. Die Bestimmung des Hydroxylamins	57
10. Die Bestimmung des Mangandioxyds und des Mangans in Eisen, Stahl und manganhaltigen Eisenerzen	58
11. Die Bestimmung des zweiwertigen Mangans	59
V. Kapitel: Die Kaliumbichromatmethode	62
1. Die Oxydationswirkung des Kaliumbichromats. Die Schwierigkeit der Endpunktserkennung	62
2. Die Bereitung der Kaliumbichromatlösung	64
3. Die Bestimmung des Eisens mit Kaliumferricyanid als Tüpfelindikator	65
4. Die Bestimmung des Eisens mit Diphenylamin als Redoxindikator	66
VI. Kapitel: Titrationsen mit Kaliumbromat	67
1. Die Oxydationswirkung des Kaliumbromats	67
2. Die Bereitung der Kaliumbromatlösung	68
3. Die Bestimmung des dreiwertigen Arsens und des dreiwertigen Antimons	68
4. Die Bestimmung des Wismuts	69

	Seite
VII. Kapitel: Die Jodometrie	70
1. Die Grundlagen der Jodometrie	70
2. Die Erkennung des Endpunkts bei jodometrischen Titrationen. Die Bereitung der Hilfslösungen	73
3. Die Bereitung und Einstellung der Natriumthiosulfatlösung	75
4. Die Bereitung und Einstellung der Jodlösung	79
5. Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure	81
6. Die Bestimmung des Hydrazins	82
7. Die Bestimmung von Verbindungen des dreiwertigen Arsens, des dreiwertigen Antimons und des zweiwertigen Zinns	83
8. Die Bestimmung der Mercurio- und der Mercurisalze	84
9. Die Bestimmung der Jodide	86
10. Die Bestimmung der Chlorate, Bromate, Jodate und Periodate	86
11. Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds, der Peroxyde, Perkarbonate und Perborate	88
12. Die Bestimmung der höheren Oxyde	89
13. Die Bestimmung der Ferri- und der Ferrocyanwasserstoffsäure	93
14. Die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und der Rhodanwasserstoffsäure	94
15. Die Bestimmung des Kupfers	95
VIII. Kapitel: Die Bromometrie	98
1. Bromometrische Titrationen in saurer Lösung	98
2. Bromometrische Titrationen in alkalischer Lösung	101
Zweiter Abschnitt: Die Neutralisationsanalysen	102
IX. Kapitel: Die Grundlagen der Neutralisationsanalysen	102
1. Der Neutralisationsvorgang	102
2. Wasserstoffionenkonzentration und Wasserstoffexponent	104
3. Die Bedeutung des Ionenproduktes für den Neutralisationsvorgang; Titrationskurven	106
4. Stärke der Säuren und Basen	110
5. Die Erscheinung der Hydrolyse	113
X. Kapitel: Die Farbenindikatoren der Neutralisationsanalyse	117
1. Die gebräuchlichsten Indikatoren	117
2. Umschlagspunkt und Umschlagsbereich	119
3. Die praktische Anwendung der Indikatoren in der Neutralisationsanalyse	122
4. Die Theorie der Indikatoren	126
Atomgewichte	134
Sachregister	135

Inhalt des zweiten Bandes.

Zweiter Teil: Die klassischen Methoden der Maßanalyse	
Zweiter Abschnitt: Die Neutralisationsanalysen	5
XI. Kapitel: Alkalimetrie und Acidimetrie	
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

	Seite
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 Gehalts- ermittlung 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 Bedeutung.....	40
2. Die Bereitung und Einstellung der Kaliumpalmitatlösung	42
3. Die Bestimmung der Gesamthärte und der Magnesia- härte 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
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 kon- duktometrischer Titrations.....	78
1. Neutralisationsvorgänge	78
2. Konduktometrische Fällungsanalysen	82
3. Leitfähigkeitstiterationen in siedenden Lösungen.....	83

	Seite
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 Titrations	93
XX. Kapitel: Die Praxis der Potentiometrie.	99
1. Die Meßkette	99
2. Die Potentialmessung.	103
3. Verschiedene Methoden der praktischen Durchführung potentiometrischer Titrations.	109
XXI. Kapitel: Beispiele für die Anwendungsmöglichkeit potentiometrischer Titrations	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 Titration ..	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

Literatur.

- Autenrieth-Keller, Quantitative chemische Analyse, 7. vermehrte und verbesserte Aufl., Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1947.
- Beckurts, H., Die Methoden der Maßanalyse, 2. Aufl., Verlag von Vieweg, Braunschweig 1931.
- Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 5 Bände, 8. Aufl., Verlag von J. Springer, Berlin 1931—1934. Auf den Artikel „Elektrometrische Maßanalyse“ von E. Zintl, Bd. I, S. 403, sei besonders hingewiesen.
- Desgl., Ergänzungswerk, herausgegeben von J. D'ans. 3 Teile. Verlag von J. Springer, Berlin 1939/40.
- Biltz, H., und Biltz, W., Ausführung quantitativer Analysen, 4. Aufl., Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1942.
- Brennecke, E., u. a., Neuere maßanalytische Methoden, 33. Band der Sammlung: Die chemische Analyse, hrsg. von W. Böttger, 2. Aufl., Verlag F. Enke, Stuttgart 1937.

- Classen, A., Theorie und Praxis der Maßanalyse, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1912.
- Drucker, C., Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wäßrigen Elektrolyten, 2. Ergänzungsheft zu Nr. 5, Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft Nr. 10, Verlag Chemie, Berlin 1929.
- Eucken, A., Grundriß der Physikalischen Chemie, 6. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1944.
- Gutbier, A., und Birkenbach, L., Praktische Anleitung zur Maßanalyse, 4. Aufl., Verlag von Wittwer, Stuttgart 1924.
- Handbuch der Analytischen Chemie, herausgegeben von R. Fresenius und G. Jander, Springer-Verlag, Berlin; erscheint laufend seit 1940.
- Hofmann, K. A., und Hofmann, U. R., Anorganische Chemie, 11. unveränd. Aufl., Verlag von Fr. Vieweg, Braunschweig 1945.
- Holleman, A. F., und Wiberg, E., Anorganische Chemie, 24. und 25. vermehrte und verbesserte Aufl., Verlag von Walter de Gruyter und Co., Berlin, 1947.
- Hözl, F., Anleitung zur Maßanalyse, Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933.
- Jander, G., und Pfundt, O., Die konduktometrische Maßanalyse, Verlag von F. Enke, Stuttgart 1945.
- Jander, G., und Spandau, H., Kurzes Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1947 (Neudruck der 2. Aufl. von 1943).
- Jander, G., und Zakowski, J., Membranfilter, Cella- und Ultrafeinfilter, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929.
- Kopp, H., Geschichte der Chemie, Neudruck der Originalausgabe, Verlag von A. Lorentz, Leipzig 1931.
- Küster, F. W., und Thiel, A., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker, neu bearbeitet von K. Fischbeck, 56.—60. verbesserte und vermehrte Aufl., Verlag von Walter de Gruyter und Co., Berlin 1947.
- Medicus, L., Kurze Anleitung zur Technisch-chemischen Analyse, 3. Aufl., bearb. von H. Töpelmann, Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.
- von Meyer, E., Geschichte der Chemie, 4. Aufl., Verlag von Walter de Gruyter und Co., Berlin und Leipzig 1914.
- Müller, E., Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 7. Aufl., Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1944.
- Physikalische Methoden der analytischen Chemie, hrsg. von W. Böttger, 3 Teile, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig (I 1933, II 1936, III 1939).
- Remy, H., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 2 Bände, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig. Bd. I: 4. Aufl. 1943, Bd. II: 2. und 3. Aufl. 1942.
- Taschenbuch für Chemiker und Physiker, hrsg. von J. D'ans und E. Lax, Springer-Verlag, Berlin 1943.
- Treadwell, W. D., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie; I. Bd. Qualitative Analyse, 19. Aufl. 1943; II. Bd. Quantitative Analyse, 11. Aufl., 10. Abdruck, 1943; Verlag von Fr. Deuticke, Leipzig und Wien.
- Winkler, Cl., Praktische Übungen in der Maßanalyse, 5. Aufl., bearb. von O. Brunck, Verlag von A. Felix, Leipzig 1920.

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 Ferrinitratlösung 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 Ferrioxhydroxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq.}$, 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 Ferrioxhydroxyd entsteht dabei unter Wasserabgabe Ferrioxyd, Fe_2O_3 , und auch die basischen Ferrinitrate wandeln sich in Ferrioxyd um. Dieses genügt nunmehr der zweiten und auch gleichzeitig der dritten Bedingung, denn es zieht weder Wasser

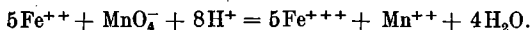
noch Kohlensäure aus der Atmosphäre an, läßt sich also bequem und genau zur Wägung bringen.

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 Kubikzentimeter 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 ebenso gut 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 Ferrosulfat eine Kaliumpermanganatlösung eintropfen lassen, so werden die Ferroionen von den Permanganationen zu Ferriionen oxydiert, während gleichzeitig die stark violett gefärbten Permanganationen zu praktisch ungefärbten Manganionen reduziert werden.



Sobald aber die langsam eintropfende Kaliumpermanganatlösung die letzten Ferroionen 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 Ferroionen 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 Kubikzentimeter in einer geeigneten Vorrichtung — Bürette — gemessen, so können wir auf Grund der uns bekannten, oben angeführten Reaktionsgleichung berechnen, wieviel Ferrosulfat 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 Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat. Meistens muß der Endpunkt durch Zu-

gabe 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 Zustande 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 (Titters) 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. Kapitel:

Die Praxis der Volumenmessung.

1. Die Meßgefäße.

Als Maßeinheit dient das sogenannte „wahre Liter“, das heißt derjenige Raum, den 1 kg reines Wasser größter Dichte, also von 4° C einnimmt, wobei die Wägung am „Normalort“ (45. Breitengrad, Meereshöhe) vorzunehmen und auf den luftleeren Raum zu korrigieren ist.

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 „Geräteglas“ der Firma Schott in Jena bewährt.

Da man in der Maßanalyse ebensoviel Flüssigkeitsmengen nach Litern wie nach Zehntelkubikzentimetern 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“ graduieren Gefäße. Die an einem auf Einguß graduieren 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.

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 eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen werden können. Es gibt Meßkolben zu 5000, 3000, 2000, 1000, 500, 250, 200, 100 und 50 ccm Inhalt. Um die Abmessung dieser Volumina möglichst genau zu gestalten, schreibt der „Deutsche Normenausschuß“ für die Meßkolben ganz bestimmte Halsweiten vor, die für 50 ccm-Kolben 13 mm, für 100 ccm-Kolben 15 mm, für 250 ccm-Kolben 18 mm, für 500 ccm-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. 30).

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

Auf Ausguß geeicht sind die „Pipetten“ und „Büretten“. Pipetten nennt man gläserne Saugrohre von bestimmtem,

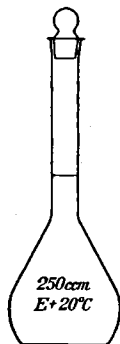


Fig. 1.

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 ccm. Die Eichmarke muß mindestens 1 cm oberhalb der zylindrischen Erweiterung und etwa 10 bis 12 cm unter dem oberen Ende der Pipette liegen.



Fig. 2.

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. der Wasserstrahlpumpe, 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 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 ccm) beliebige Flüssigkeitsmengen abzumessen gestatten. Sie werden hauptsächlich dann verwendet, wenn es sich um die Abmessung kleiner, gebrochener Kubikzentimeterzahlen handelt. Die Handhabung der Meßpipetten erfolgt genau so wie die der Vollpipetten.

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

Unter Büretten versteht man Meßpipetten, die an ihrem unteren Ende einen regulierbaren Ablauf besitzen. Es sind lange zylindrische Röhren, die in der Regel 50 ccm enthalten und ihrer ganzen Länge nach kalibriert sind; sie sind in Zehntelkubikzentimeter 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 Ausflußröhrchen. Der Verschuß der Bürette erfolgt hier durch einen Quetschhahn oder (nach Bunsen) durch ein kleines in den Gummischlauch gebrachtes Glasstäbchen. Fig. 5 zeigt eine durch einen Glashahn verschlossene Bürette. Für Mikroanalysen werden „Mikrobüretten“ verwendet, die 5, 2 oder 1 ccm enthalten und in Hundertstelkubikzentimeter eingeteilt sind.

Zum Gebrauch werden die Büretten in senkrechter



Fig. 3.