

Auch das saure schwefelsaure Kali und Natron kann hier betrachtet werden, indem seine freie Säure sehr leicht auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden kann.

3 Grm. gepulvertes, längere Zeit aufbewahrtes saures schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst und mit Normalnatron abgestumpft, erforderten 20,4 CC. Da das Atomgewicht des Salzes $\text{KO} + 2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 136,11$ ist, so müssen die CC. Normalnatron mit 0,13611 multiplicirt werden. In diesem Falle geben 20,4 CC. 2,77664 Grm. = 92,55 Proc. saures schwefelsaures Kali von obiger Formel.

3 Grm. desselben Salzes, aber vorher etwas getrocknet, forderten 20,6 CC. Normalnatron = 2,804 Grm. = 93,46 Proc. des reinen Salzes.

Als von diesem Salze ein Theil mit etwas Schwefelsäurehydrat zusammengeschmolzen und im Platintiegel bis zur dunklen Rothglühhitze erwärmt wurde, erhielt ich ein sehr schön weisses Salz, welches sich an der Luft gut trocken hielt, aber dennoch etwas freie Schwefelsäure enthielt. Es waren nämlich

- 1) 2 Grm. = 15,1 CC. Normalnatron = 2,0552 Grm. = 102,76 Proc. saures schwefelsaures Kali,
- 2) 3 Grm. = 22,5 CC. Normalnatron = 3,0624 Grm. = 102,08 Proc. saures schwefelsaures Kali,
- 3) 3 Grm. = 22,6 CC. Normalnatron = 3,076 Grm. = 102,53 Proc. saures schwefelsaures Kali.

Man ersieht daraus, dass sich das geschmolzene saure schwefelsaure Kali nicht als alkalimetrisches Mittel an die Stelle der Kleesäure setzen lässt, da es mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zusammenschmilzt und diesen hartnäckig längere Zeit zurückhält. Ich hatte früher auch einmal diesen sauren Körper an der Stelle der Schwefelsäure in Aussicht genommen, vor welcher er die leichte Abwägbarkeit und das Nichtanziehen von Wasser voraus hätte. Allein die vorstehenden Versuche haben mich davon abgebracht.

Auch das saure schwefelsaure Natron kann in derselben Art analysirt werden. Die verbrauchten CC. Normalnatron werden mit 0,12 multiplicirt.

Neunzehntes Capitel.

Bestimmung der Schwefelsäure im gebundenen Zustande.

Die hier zu beschreibende Methode der Schwefelsäurebestimmung auf alkalimetrischem Wege wurde von meinem Sohne Carl*) gefunden. Sie schliesst sich an die Kohlensäurebestimmung an.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 165.

Wenn ein lösliches Barytsalz mit reinem kohlen-saurem Ammoniak oder Natron gefällt wird, so ist der ausgewaschene kohlen-saure Baryt das Maass für den Gehalt an Baryt oder an Kohlensäure. Derselbe wird nämlich durch Normalsalpetersäure gelöst und durch ein gleichwerthiges Aetznatron rückwärts zur blauen Farbe des Lackmus geführt. Man ersieht daraus die CC. der gesättigten Salpetersäure, welche selbst vorher auf kohlen-sauren Baryt gestellt war. War aber der bekannten Menge des Barytsalzes vorher durch Schwefelsäure eine unbekannte Menge Baryt entzogen worden, so kann man durch Ausfällung des überschüssigen Baryts, welcher in jedem Falle vorhanden sein muss, im kohlen-sauren Zustande und Titrirung desselben diese Menge finden, und aus der bekannten ganzen Menge des Barytsalzes diejenige Menge, welche durch die Schwefelsäure gefällt war, und somit auch die Schwefelsäure selbst.

Man sollte also vermuthen, dass bei dieser Operation zwei Filtrationen nöthig wären. Es hat sich jedoch ausgewiesen, dass man mit einer Filtration ausreicht und dass man nach der Fällung durch das schwefelsaure Salz in derselben Flüssigkeit die Fällung des überschüssigen Baryts durch kohlen-saures Ammoniak vornehmen kann, indem bei dem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels der schwefelsaure Baryt nicht durch das kohlen-saure Alkali zersetzt wird.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu begründen, wurden die Versuche mit reinen Salzen in bekannter Menge vorgenommen.

3 Grm. feingeriebener und heiss getrockneter salpetersaurer Baryt wurde mit kohlen-saurem Ammoniak kochend gefällt, filtrirt und heiss ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf rothes Lackmuspapier wirkte. Das nasse Filtrum wurde mit dem Niederschlage in die Fällungsflasche zurückgebracht, Lackmustinctur zugefügt und aus der Bürette 25 CC. Normalsalpetersäure zugefügt. Nach dem Wegkochen und Aussaugen der Kohlensäure wurde mit Probenatron zurücktitrirt und genau 2 CC. davon verbraucht. Es waren also 23 CC. Salpetersäure gesättigt. Das Atomgewicht des kohlen-sauren Baryts ist 130,54. Multipliciren wir davon den tausendsten Theil mit 23, so erhalten wir 3,0024 Grm. salpetersauren Baryt statt 3 Grm., welche genommen worden sind. Es geht daraus hervor, dass die Normalflüssigkeit richtig ist und dass der gefällte kohlen-saure Baryt ein Maass des Baryts ist.

Nun wurden wiederum 3 Grm. salpetersaurer Baryt abgewogen, gelöst und demselben 1,5 Grm. trockenes schwefelsaures Kali zugesetzt und die Zersetzung durch längere Digestion in der Wärme befördert; alsdann wurde ohne Filtration der Rest des Barytsalzes kochend mit kohlen-saurem Ammoniak unter Zusatz von etwas reinem, gefällt. Es folgte Filtration und Auswaschung.

Das nasse Filtrum wurde in der Fällungsflasche mit 10 CC. Normalsalpetersäure erwärmt und mit Probenatron blau titrirt. Es wurden

4,3 CC. desselben gebraucht, folglich waren von dem kohlensauren Baryt $10 - 4,3 = 5,7$ CC. Salpetersäure gesättigt gewesen. Ohne den Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten wir, wie im ersten Falle, 23 CC. gebraucht; es sind deshalb $23 - 5,7 = 17,3$ CC. Salpetersäure weniger verbraucht worden. Diese sind das Maass des schwefelsauren Kalis. Wenn sein Atomgewicht 87,11 ist, so ist $0,08711$ mal $17,3 = 1,507$ Grm. schwefelsaurem Kali statt 1,500 Grm.

Die Wiederholung desselben Versuches gab genau dieselben Zahlen.

4 Grm. salpetersaurer Baryt und 2 Grm. schwefelsaures Kali, wie oben, zersetzt, sättigten 7,7 CC. Normalsalpetersäure. Ohne Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten sie 30,66 CC. gesättigt.

$30,66 - 7,7$ oder 22,96 Normalsalpetersäure sind also das Maass des schwefelsauren Kalis. Es ist aber $22,96 \cdot 0,08711 = 2,00045$ Grm. schwefelsauren Kalis statt 2 Grm., welche angewendet waren.

Da die jedesmalige Abwägung des salpetersauren Baryts zu mühsam erschien, derselbe aber zu schwer löslich ist, um eine Normallösung desselben zu machen, so wurde reines krystallisiertes Chlorbaryum versucht und eine Normallösung von 122,05 Grm. im Litre dargestellt. Diese Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, musste die Normalsalpetersäure Volum gegen Volum sättigen.

In zwei Versuchen wurden auf 10 CC. der Normalchlorbaryumlösung 10,09 und 9,95 CC. Salpetersäure verbraucht, im Mittel 10,02 CC. Die Flüssigkeit ist also gut.

Zu den folgenden Versuchen wurde diese Flüssigkeit gebraucht.

1 Grm. trockenes schwefelsaures Natron erhielt 20 CC. Normalchlorbaryumlösung. Der ungefällte Baryt, in kohlensauren verwandelt, forderte 5,9 CC. Normalsalpetersäure. Diese von 20 CC. abgezogen, lassen 14,1 CC. als Maass des schwefelsauren Natrons übrig.

$14,1$ mal $0,071$ geben **1,001** statt 1 Grm. trockenen schwefelsauren Natrons.

Die Zuverlässigkeit der Methode ist auch durch diesen Versuch genügend bewiesen.

Es wurde deshalb diese Bestimmungsmethode zu technischen Zwecken in Aussicht genommen und bei Gegenwart fremder Salze geprüft. Es wurde ein Gemenge von 4 Thln. reinem kohlensaurem Natron und 1 Thl. trockenem schwefelsaurem Natron gemacht, und 2,5 Grm. dieses Gemenges, was also 0,5 Grm. schwefelsaures Natron enthielt, abgewogen. Es konnte damit zuerst die alkalimetrische Titrirung mit Normalsalpetersäure und Aetznatron (welches schwefelsäurefrei sein musste) vorgenommen werden und dieselbe Probe zweckmässig zur Schwefelsäurebestimmung angewendet werden. Nachdem alsdann die Flüssigkeit blau geworden und der Gehalt an kohlensaurem Natron bestimmt ist, wird sie schwach angesäuert und die Normalchlorbaryumlösung hinzupipettirt.

Es wurden im vorliegenden Falle 10 CC. derselben zugegeben und dann wie oben verfahren. Der kohlensaure Baryt erforderte 2,98 CC.

Normalsalpetersäure; es waren also $10 - 2,98 = 7,02$ CC. gesättigt, welche das Maass des schwefelsauren Natrons sind. Diese mit 0,071 multiplicirt, geben 0,49842 Grm. schwefelsaures Natron statt 0,5 Grm. Es fehlen also hier 0,00158 Grm.

2 Grm. geglühte Landpottasche von der Mosel wurden gelöst, mit Salzsäure übersättigt, mit 10 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und wie oben behandelt. Es wurden 4,17 CC. Normalsalpetersäure gesättigt, folglich waren $10 - 4,17 = 5,83$ CC. zersetzt. Diese mit 0,08711 multiplicirt, geben 0,5078 Grm. = 25,39 Proc. schwefelsaures Kali.

Eine zweite Analyse derselben Pottasche gab 25,1 Proc. schwefelsaures Kali.

Um die Schwefelsäure in solchen Salzen zu bestimmen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen geben, muss die Basis erst mit kohlen-saurem Natron gefällt werden. Wenn diese Zersetzung vollständig ist, so enthält das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaures Natron mit Ueberschuss von kohlen-saurem Natron; man hat alsdann die Zusammensetzung einer rohen Soda und behandelt sie auch ebenso. Es wird mit Salzsäure übersättigt, mit Normalchlorbaryumlösung gefällt und der Rest des Barytsalzes alkalimetrisch bestimmt.

1 Grm. krystallisirter chemisch reiner Zinkvitriol wurde mit kohlen-saurem Natron kochend zersetzt, das Filtrat mit 20 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und die Operation in bekannter Weise zu Ende geführt. Der kohlen-saure Baryt sättigte 13 CC. Säure. Es sind also $20 - 13 = 7$ CC. Säure das Maass des schwefelsauren Zinkoxyds. Das Atomgewicht ist 143,2, und 7 mal 0,1432 geben 1,002 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd statt 1 Grm.

Bei dieser Analyse hat man nur eine Filtration mehr. Man muss so lange auswaschen, als die ablaufende Flüssigkeit, mit Salzsäure übersättigt, noch auf Schwefelsäure reagirt. Man bedient sich dazu der Normalchlorbaryumlösung selbst, die man in einer Quetschhahnbürette hat, so dass die zur Reaction verbrauchten Mengen selbst in der Analyse eingeschlossen sind.

Dem Filtrat setzt man sogleich Lackmusauszug hinzu, wodurch man den Sättigungspunkt mit Salzsäure nachher leichter erkennt. Ebenso erkennt man auch nachher die Uebersättigung mit kohlen-saurem Natron oder Ammoniak, wenn der Ueberschuss des Baryts gefällt wird.

Ein Kupfervitriolkrystall wog 2,082 Grm.,

Normalchlorbaryumlösung 20 CC.,

Normalsalpetersäure auf den kohlen-sauren Baryt 3,350 CC.

Es sind also $20 - 3,350 = 16,65$ CC. Normalsalpetersäure das Maass des Kupfervitriols. Atomgewicht 125; also 16,65 mal 0,125 = 2,08125 Grm. statt 2,082 Grm. krystallisirten Kupfervitriol.