

ist. Werden die oben genannten Kohlenwasserstoffe mit dieser Säure geschüttelt, so zeigt sich schon bei etwa 10° eine lebhaftere Einwirkung, die Temperatur steigt schnell, und bald tritt eine heftige Reaction ein.

Moskau, $\frac{19. \text{ März}}{1. \text{ April}}$ 1902.

257. Wolf Müller: Ueber eine neue Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure.

[Mittheilung aus der philosoph. Abtheilung des Univ.-Laborat. Freiburg i/Br.]

(Eingegangen am 26. März 1902.)

Die bisher vorgeschlagenen Methoden der Schwefelsäuretitration benutzen Baryum- oder Blei-Salze zur Ausfällung der Schwefelsäure. Die Schwierigkeit dabei liegt darin, dass die Titration des Ueberschusses des Fällungsmittels nur auf Umwegen möglich ist. Es war deshalb wünschenswerth, ein Fällungsmittel für Schwefelsäure zu finden, das eine einfache und bequeme Zurücktitration erlaubte. Ein solches habe ich in dem Benzidinchlorhydrat gefunden, als ich gelegentlich einer Arbeit physikalisch-chemischen Inhalts¹⁾ eine einfache Bestimmung des Benzidins suchte. Die Schwerlöslichkeit des Benzidinsulfats ist schon lange bekannt; eine annähernde Bestimmung ergab, dass sich bei 25° 0.01—0.03 pCt. in Wasser lösen. Diese Löslichkeit wird nach dem Massenwirkungsgesetz durch Zusatz sowohl von Schwefelsäure als auch von Benzidinsalzen zurückgedrängt, so dass eine quantitative Ausfällung möglich ist; diese bildet die Grundlage meines Verfahrens. Die andere Grundlage liegt darin, dass Benzidinsalze von starken Säuren als Salze einer schwachen Base weitgehend hydrolysiert sind. In Folge dessen lässt sich die in einem Benzidinsalz gebundene Säure mit Barytwasser oder Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator vollständig scharf titrieren. Die Umsetzungsgleichung für ein beliebiges Sulfat und Benzidinchlorhydrat lautet folgendermaassen:



Es fällt also für jedes Aequivalent Schwefelsäure ein Aequivalent Benzidin aus; gleichzeitig verschwinden die am Benzidinchlorhydrat gebundenen Wasserstoffionen aus der Lösung. Verwendet man eine gemessene Menge Benzidinchlorhydrat im Ueberschuss und bestimmt

¹⁾ Es handelt sich um die Geschwindigkeit der Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin, über die später berichtet werden soll.

die nach der Ausfällung zurückbleibende Menge, so entspricht die Differenz der vorhanden gewesenen Schwefelsäure. Nachdem hier die Grundlage des Verfahrens gegeben ist, gehe ich zur Besprechung der praktischen Ausführung über, die in den bis jetzt studirten Fällen die besten Resultate gegeben hat:

1. Herstellung der Benzidinlösung. Benzidinbase wurde in Salzsäure aufgelöst und das Benzidinchlorhydrat zur Reinigung mit concentrirter Salzsäure ausgefällt. Etwa 30 g des so gereinigten Benzidinchlorhydrates wurden unter Zusatz von etwas Salzsäure zu einem Liter Lösung aufgelöst. Der Säuretiter dieser Lösung wurde gegen Baryt- und Natron-Lauge gestellt, die Normalität war $n = 0.3702$; die Normalität an Benzidin, die nur ungefähr bekannt zu sein braucht, war etwa 0.24. Die Lösung war etwas gelblich gefärbt und änderte im Lauf von etwa 2 Monaten ihren Säuretiter nicht.

2. Die Ausfällung der Schwefelsäure wurde gewöhnlich in einem 250 ccm-Kolben vorgenommen: Für den Fall, dass es sich um Bestimmung von Schwefelsäure in Säuregemischen handelte, wurde er oben mit einem kleinen Trichteransatz versehen, der durch einen Glasstöpsel verschliessbar war.

3. Die bei der Titration verwendeten Normalflüssigkeiten, Barytwasser und Natronlauge, waren mehrfach gegen Oxalsäure, die zu den Versuchen verwendete Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure gegen die beiden Laugen eingestellt.

Meine ersten Versuche ergaben durchweg um etwa 1—2 pCt. zu hohe Zahlen. Der Grund war der, dass das Benzidinsulfat, in der Kälte gefällt, etwas Benzidinchlorhydrat mitreisst und so den Resttiter zu klein erscheinen lässt, wodurch natürlich die Differenz, die der Schwefelsäure entspricht, grösser wird. Dieser Fehler liess sich dadurch vermeiden, dass die Fällung in der Hitze vorgenommen wird. Im Speciellen wurde folgendermaassen verfahren: Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Säure wird in den 250 ccm-Kolben pipettirt, einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugefügt und mit der Natronlauge genau titirt, die neutralisirte Lösung auf etwa 150 ccm verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Lösung heiss geworden ist, wird Benzidinlösung im Ueberschuss zugegeben; für die Menge der nöthigen Benzidinlösung giebt der vorher gewonnene Säuretiter oder eventuell ein kleiner Reagensglasversuch Anhalt. Es genügt ein Ueberschuss von 20—30 pCt. über die zur Fällung nothwendige Menge, um diese vollständig zu machen. Aus der heissen Lösung, die man noch einige Minuten auf dem Wasserbade stehen lässt, scheidet sich das Benzidinsulfat in feinen Krystallen ab; die Lösung wird nun abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trocknes Filter abfiltrirt. Die Filtration geht, dank der groben Abscheidungsform des Benzidinsulfats, sehr leicht von Statten, es findet niemals ein »Durchgehen« des Niederschlages statt. Vom Filtrat wird ein aliquoter Theil (etwa 50 oder 100 ccm) mit Barytwasser oder Natronlauge zurücktitirt, die Differenz des Titers der

angewandten Benzidinlösung und des gefundenen Resttiters der gesammten Menge giebt die Schwefelsäure. Soll die Schwefelsäure in einem Salz bestimmt werden, so wiegt man etwa 0.5—1 g genau ab, spült diese in den 250 ccm-Kolben, verdünnt auf etwa 150 ccm, erwärmt auf dem Wasserbade und verfährt weiter wie oben.

Im Folgenden gebe ich Zahlenbeispiele für die Bestimmung von Schwefelsäure neben Salzsäure und Salpetersäure, sowie in Calciumsulfat und Magnesiumsulfatheptahydrat. Die Ausarbeitung der Methode für weitere Fälle möchte ich mir vorbehalten.

1. Schwefelsäure: 10 ccm 1.001-n. = 0.9811 g = 100 pCt. H_2SO_4 brauchen 38.55 (38.55 ber.) ccm Natronlauge, verdünnt 75 ccm Benzidinlösung = 106.58 ccm Natronlauge = 243.9 ccm Barytlauge zugegeben, Resttiter 68.25 ccm Natronlauge, 155.3 ccm Barytwasser.

Ber. H_2SO_4 100. Gef. H_2SO_4 100.05, 100.3. Mittel 100.17.

2. Schwefelsäure und Salzsäure: 10 ccm 1.001-n.-Schwefelsäure und 10 ccm 1.203-n.-HCl brauchten 84.75 (ber. 84.75) ccm Natronlauge, dazu 75 ccm Benzidinlösung, Resttiter 68.25 ccm Natronlauge, 155.3 ccm Barytlauge.

Ber. H_2SO_4 69.04. Gef. H_2SO_4 68.73, 69.5. Mittel 69.11.

3. Schwefelsäure und Salpetersäure: 10 ccm 1.001-n.-Schwefelsäure und 20 ccm 0.3479-n.-Salpetersäure brauchen 65.45 (ber. 65.35) ccm Natronlauge, dazu 75 ccm Benzidinlösung, Resttiter 68.0 ccm Natronlauge, 155.62 ccm Barytwasser.

Ber. H_2SO_4 65.66. Gef. H_2SO_4 65.78, 65.79.

4. Kaliumsulfat, abgewogen 0.5907 g, aufgelöst, mit 50 ccm Benzidinlösung = 162.9 ccm Barytwasser versetzt, Resttiter 103.9 ccm Barytwasser.

Ber. SO_4 55.17. Gef. SO_4 55.36.

5. Magnesiumsulfatheptahydrat, abgewogen 1.0051 g, aufgelöst, mit 50 ccm Benzidinlösung versetzt, Resttiter 39.75 ccm Natronlauge, 91.00 ccm Barytwasser.

Ber. SO_4 38.96. Gef. SO_4 39.01, 38.85. Mittel 38.91.

Wie die vorstehenden Zahlen zeigen, ist die Genauigkeit der Methode unter den angewandten Verhältnissen eine grosse, indem die Abweichungen nicht über 3 pro Mille hinausgehen und vollständig in den Fehlergrenzen der acidimetrischen Titrationsen liegen. Ich beabsichtige, weiterhin die Anwendbarkeit der Methode auf andere Sulfate, auch bei Gegenwart anderer Säuren, zu prüfen, und fernerhin die Anwendbarkeit der Homologen des Benzidins zum gleichen Zweck zu untersuchen.