

Eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung der Basicität von Säuren

von

Fritz Fuchs.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth,
an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1888.)

Die Bestimmung der Basicität mittelst des Silbersalzes ist in vielen Fällen, wie bei den Oxysäuren höchst unzuverlässig und in manchen, wie bei den Gallus- und Gerbsäuren ganz undurchführbar. Nachstehende Methode ermöglicht es mit circa 0·05 g Substanz in kurzer Zeit eine Bestimmung der Säuregruppe auszuführen und zwar auch in jenen Fällen, wo die Silbersalzmethode versagt.

Ich habe die leichte Zersetzlichkeit der Sulphydrate durch Säuren zu einer Bestimmung der Basicität benützt.

Der Schwefelwasserstoff hat bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach saure Eigenschaften, selbst Kohlensäure vermag ihn aus seinen Alkalisalzen auszutreiben, und während die Alkalihydrosulfide eine stark alkalische Reaction zeigen, reagiren die entsprechenden Hydrocarbonate fast neutral. — Für die zu beschreibende Methode ist vor allem das chemische Verhalten der Alkalihydrosulfide von Wichtigkeit. Da dieses in manchen Punkten noch nicht über jeden Zweifel klargestellt war, so mussten erst in dieser Richtung Versuche unternommen werden.

Die Schwefelwasserstoffverbindung des Kaliums, das Kaliumhydrosulfid ist schon frühzeitig krystallisirt erhalten worden. Es bildet sich direct beim Erhitzen von Kalium im Schwefelwasser-

stoffstrome (Gay-Lussac und Thénard) und wurde auch beim Verdunsten einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kalilauge der Körper $KSH + H_2O$ dargestellt (Schöne).

Diese Körper lösen sich in Wasser ohne jedes Aufbrausen und Entwicklung von Schwefelwasserstoff; es ist somit die Existenz des Körpers KSH in wässriger Lösung sichergestellt. Anders verhält es sich beim Natrium. Berzelius soll durch Verdunsten einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natronlauge zerfliessliche Krystalle von $NaSH$ erhalten haben. Guéranger (Journ. chim. med. 15, 49) bestreitet dies und erhält nur Krystalle von Na_2S . — Nach den Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard (Gmelin-Kraut's Lehrbuch 1878) bildet sich beim Erhitzen von Natrium im Schwefelwasserstoffstrom nicht der Körper $NaSH$, sondern der Körper Na_2S_2H (Na_2SNaSH).

„Natrium im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt nimmt unter Feuerentwicklung den Schwefel aus so viel Maassen Schwefelwasserstoff auf, als das Natrium Wasserstoff mit Wasser entwickelt haben würde, ausserdem absorbiert es noch ein Drittel von diesem Volum unzersetzt Schwefelwasserstoffgas; die Verbindung entwickelt mit wässrigen Säuren vier Drittel soviel Schwefelwasserstoffgas, als das angewandte Natrium Wasserstoffgas entwickelt haben würde.“

Es war nach diesen Untersuchungen der Zweifel gerechtfertigt, ob der Körper $NaSH$ in der wässrigen Lösung bestehe. Wenn dies auch nach Analogie des Kaliums wahrscheinlich war, so wurde doch ein positiver Beweis hiefür bis jetzt nicht geliefert; es ist nämlich unmöglich, eine mit Schwefelwasserstoff übersättigte Natronlauge vom überschüssigen Schwefelwasserstoff zu befreien und dann eine directe Schwefelbestimmung zu machen. Alle, auch die gelindesten Mittel, welche zu diesem Zwecke angewandt werden, führen eine Zersetzung der Verbindung selbst herbei. — Schon Gernez (Compt. rend. 64, 606) hat gefunden, dass die Sulphydrate der Alkalien unter dem Einfluss eines Stromes eines indifferenten Gases beständig Schwefelwasserstoff entwickeln. Da ein derartiger Gasstrom physikalisch ähnlich wie ein Vacuum wirkt, so war vor auszusehen, dass im Vacuum ähnliche Erscheinungen auftreten würden.

Die Versuche, welche ich im Verlaufe zweier Jahre angestellt, haben diese Voraussetzung vollständig bestätigt. — Die Sulfhydratlösungen zeigten nach längerem Stehen im Vacuum immer einen bedeutend geringeren Gehalt an Schwefelwasserstoff, als der Verbindung NaSH respective KSH entspricht; so z. B. wiesen Sulfhydratlösungen schon nach achtstündigem Stehen im Vacuum einen Verlust von mehr als einem Zehntel ihres Schwefelgehaltes auf.¹ Die Versuche wurden in dieser Richtung nicht weitergeführt, da es nur darauf ankam zu constatiren, dass sich in der That Lösungen der Hydrosulfide im Vacuum zersetzen. Alle diese Erscheinungen zwingen zu dem Schlusse, dass die Sulfhydrate der Alkalien zum mindesten in wässriger Lösung nur in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff bestehen.

Will man daher Untersuchungen mit den Sulfhydraten in wässriger Lösung anstellen, so muss vor allem die oben angeführte Bedingung erfüllt sein.

Die Versuche, welche ich an einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natronlauge vorgenommen, wobei sich die Lösung in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff befand, haben ergeben: dass dieselbe mit Säuren genau so viel Schwefelwasserstoff entwickle, als der Formel NaSH entspricht, dass in wässriger Lösung daher der Körper NaSH wirklich bestehe.

Als Versuchssubstanz wurde reine krystallisirte Benzoesäure verwendet.

0·0595 g Benzoesäure entwickelten bei einem Druck $B=751 \cdot 1 \text{ mm}$ und einer Temperatur $T=18^\circ \text{ C.}$ an Schwefelwasserstoff:

$$V=11 \cdot 9 \text{ cm}^3 \quad \underbrace{V=11 \cdot 9 \text{ cm}^3}_{\text{berechnet für NaSH}};$$

0·0616 g Benzoesäure entwickelten bei einem Druck $B=749 \cdot 2 \text{ mm}$ und einer Temperatur $T=25^\circ \text{ C.}$ an Schwefelwasserstoff:

¹ 5 cm³ Natronlauge (1 cm³ = 0·483 cm³ Normalsäure) mit Schwefelwasserstoff übersättigt, verbrauchten nach circa achtstündigem Stehen im Vacuum 20 cm³ Jodlösung, berechnet 22·5 cm³, 1 cm³ Jodlösung = 0·027303 g J.;

5 cm³ derselben Lauge nach circa eintägigem Stehen verbrauchten 17·2 cm³, berechnet 22·5 cm³.

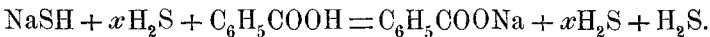
² Da die Ablesung über Wasser geschah, so ist vom Druck B die der Temperatur T entsprechende Tension des Wasserdampfes abzuziehen.

$$V = 12.75 \text{ cm}^3 \quad \underbrace{\text{Berechnet für NaSH}}_{V = 13 \text{ cm}^3}.$$

Die Belege Nummer 1 bis 5 und Nummer 1 bis 20 der folgenden Abhandlung können, da die Analysen mit vollkommen reinen Substanzen ausgeführt wurden, ebenfalls als Beweis für obigen Satz gelten.

Es zeigte sich ferner, dass entgegen den Angaben Bechamp's (J. B. 1868, 858) die Verdünnung der Lösung keine Zersetzung der Alkalisulfhydrate herbeiführe.

In welcher Weise die Untersuchung ausgeführt wurde, wird aus Folgendem klar. — Nachdem, wie ich früher gezeigt, eine Sulfhydratlösung nur in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre besteht, kommt bei den Versuchen der Körper NaSH (KSH) + $x\text{H}_2\text{S}$ in Betracht, wobei unter der Grösse „ $x\text{H}_2\text{S}$ “ die Menge des gelösten und des über der Lösung befindlichen Schwefelwasserstoffes zu verstehen ist.



Es entspricht somit einem Atome durch Kalium ersetzbaren Wasserstoffs ein Molekül Schwefelwasserstoff, das heisst einem Volum Wasserstoff zwei Volume Schwefelwasserstoff.

In obiger Gleichung befindet sich der Ausdruck „ $x\text{H}_2\text{S}$ “ auf beiden Seiten der Gleichung; es ist also unnöthig, die absolute Grösse des Ausdrucks zu kennen; es wird nur erfordert, dass die Grösse „ $x\text{H}_2\text{S}$ “ während der Dauer des Versuches eine constante sei, das heisst mit anderen Worten, dass 1. die Menge des gelösten, 2. das Volum des über der Lösung befindlichen Schwefelwasserstoffes constant bleibe. Diesen Anforderungen wird genügt, wenn während des Versuches 1. Druck und Temperatur constant sind, 2. die über der Flüssigkeit stehende Gasschichte dieselbe Zusammensetzung behält.

Der Bedingung 2 ist dadurch genügt, dass sich während des Versuches über der Flüssigkeit eine Schichte reinen Schwefelwasserstoffgases befindet; der Bedingung 1 durch die kurze Dauer des Versuches. Die eigentliche Analyse, welche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur an einem geschützten Orte vorgenommen wird, erfordert nur 1—5 Minuten Zeit.

Man kann also füglich Druck und Temperatur als constant annehmen.

Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird aufgefangen und entweder *a*) durch Titration mit Jod oder *b*) seinem Volum nach bestimmt. Wie ich vorgreifend erwähnen will, ist letztere Art der Bestimmung einfacher und daher in der grossen Mehrzahl von Fällen vorzuziehen.

Bereitung der Lösung.

Die Lauge, welche benützt wird, darf nicht concentrirt sein, (circa 1 Theil Kali- oder besser Natronlauge auf mindestens 10 Theile Wasser), da die meisten Alkalisalze in concentrirter Sulphydratlösung schwerer löslich sind, und so die vollständige und schnelle Einwirkung verhindert würde.

Da es schwer ist eine kohlenstofffreie Lauge zu erhalten, versetzt man vorher mit Barytwasser, lässt in einem Kölbchen aufkochen, den gebildeten Niederschlag absetzen und giesst nun die klare Lösung in das Kölbchen ab, welches zum Versuche verwendet wird. Man lässt erkalten und leitet Schwefelwasserstoff im Überschusse ein.

Das Barythydrat, das sich in geringen Mengen in Lösung befindet, wird durch den Schwefelwasserstoff ebenfalls in Hydro-sulfid verwandelt und übt daher auf die Analyse keinen Einfluss aus.

Titrimetrische Bestimmung.

Der Apparat (Taf. Fig. I), der zur Bestimmung verwendet wird, besteht aus einem Kölbchen *A* nach Art der Erlenmayer'schen aber aus dickwandigem Glase und einem Gasentwicklungsrohr *B*. Die Verbindung wird durch den Kautschukstopfen *C* hergestellt.

Der Kautschukstopfen *C* enthält eine doppelte Bohrung, die eine ist zur Aufnahme des Rohres *B* bestimmt, die andere zur Aufnahme des Röhrechs mit der zu bestimmenden Substanz und eines Glasstabes von gleichem Kaliber wie das Röhrechen.

Es ist aus zwei Gründen zweckmässig, die Dimensionen des Apparates möglichst klein zu wählen.

1. Lässt er sich leichter mit reinem Schwefelwasserstoffgase füllen;

2. wird der Fehler etwaiger Temperatur- und Druckschwankungen verringert.

Ausführung der Analyse.

Man bereitet nach obiger Vorschrift die Lösung des Sulfhydrats. Da sich die Lösung durch die Absorption von Schwefelwasserstoff erwärmt, so stellt man das Kölbchen während des Einleitens zweckmässig in eine Schale mit kaltem Wasser.

Wird von der Lauge kein Schwefelwasserstoff mehr absorbiert, so leitet man noch einige Minuten einen langsamen Strom Schwefelwasserstoffs durch.

Man wägt sodann die fein zerriebene getrocknete Substanz (circa 0.05 g) in dem Röhrchen ab und fügt es auf folgende Weise in den Kautschukstopfen *C*; in der engen Öffnung befindet sich das Gasentwicklungsrohr *B*, in die weitere schiebt man von oben den Glasstab bis zur Marke 1, die in Form eines Feilstriches an demselben angebracht ist; sodann schiebt man von unten das Röhrchen mit der Substanz so weit in die Öffnung, bis es den Glasstab berührt.

Man wirft in das Kölbchen ein Stückchen Weinsäure oder Oxalsäure (circa $\frac{1}{4}$ g) und verschliesst mit dem Kautschukstopfen.

Der sich entwickelnde reine Schwefelwasserstoff verdrängt vollkommen die Luft. Ist die Gasentwicklung beendet, so legt man ein kleines Becherglas vor, welches mit concentrirter Kalilauge gefüllt ist. Da die Lauge den Schwefelwasserstoff stark absorbiert, so steigt sie im Entwicklungsrohr etwas empor; es ist dies jedoch ein Fehler, der sich im Verlaufe des Versuches von selbst corrigirt.

Man drückt jetzt den Glasstab bis zur 2. Marke hinab, das Röhrchen mit der Substanz fällt in die Sulfhydratlösung und entwickelt Schwefelwasserstoff. Da der ganze Apparat mit reinem Schwefelwasserstoffe gefüllt ist, so wird ebenso viel Schwefelwasserstoff durch das Gasentwicklungsrohr entweichen und von der Lauge absorbiert werden.

Ist die Entwicklung beendet, so senkt man langsam das Becherglas mit der Lauge, um das Gas wieder unter den ursprünglichen Druck zu stellen.

Man spült die Lauge in einen geräumigen Kolben, spült auch das Gasentwicklungsrohr durch. (Da das Gasentwicklungsrohr einen fast capillaren Querschnitt hat, so ist die Menge des darin befindlichen Schwefelwasserstoffes nicht von Belang.)

Man verdünnt mit Wasser (circa auf $\frac{1}{2}$ l) neutralisirt mit Essigsäure, setzt etwas Stärkelösung zu und titirt mit Jodlösung. Es entspricht: $1\text{H} = 1\text{H}_2\text{S} = 2\text{J}$.

Man braucht das Gewicht des verbrauchten Jods nur durch das doppelte Atomgewicht desselben zu dividiren, um das Gewicht des ersetzbaren Wasserstoffs zu erhalten.

Der Fehler, der durch das Hinabdrücken des Glasstabes entsteht, lässt sich ein für alle Mal leicht bestimmen, wenn man einen Versuch ohne Substanz ausführt, er ist so gering, dass er meistens vernachlässigt werden kann.

0·0522 g Benzoessäure verbrauchten $3\cdot8\text{ cm}^3$ Jodlösung, 1 cm^3 Jodlösung = $0\cdot027303\text{ g}$ Jod;

durch Natrium ersetzbarer Wasserstoff:

gef. $0\cdot78\%$, ber. $0\cdot82\%$.

0·0615 g Benzoessäure verbrauchten $5\cdot5\text{ cm}^3$ Jodlösung, $2\cdot2\text{ cm}^3$ Natriumhyposulfitlösung, $1\text{ cm}^3\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0\cdot47\text{ cm}^3$ Jodlösung;

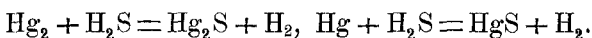
durch Natrium ersetzbarer Wasserstoff:

gef. $0\cdot77\%$, ber. $0\cdot82\%$.

Da der Gebrauch von Titerflüssigkeiten, besonders von Jodlösungen, die ihren Titer leicht ändern, immer Fehlerquellen in sich schliesst, so verdient die Bestimmung nach dem Volum in den meisten Fällen den Vorzug.

Bestimmung nach dem Volum.

Da sich der Schwefelwasserstoff in den meisten Flüssigkeiten löst, so wäre ein directes Auffangen desselben nur über Quecksilber möglich.



Es wird durch eine erfolgende Zersetzung das Volum des Gases nicht geändert. Es sprechen jedoch andere Gründe gegen den Gebrauch von Quecksilber, vor allem lassen sich bei An-

wendung von Quecksilber merkliche Druckschwankungen nur schwer vermeiden, dann beeinträchtigt auch die Bildung von Schwefelquecksilber die Genauigkeit der Ablesung.

Ich habe, um ein Auffangen des Gases über Wasser zu ermöglichen, das Princip der Luftverdrängung in analoger Weise, wie dies bei der Victor-Mayer'schen Dampfdichtenbestimmung geschieht, in Anwendung gebracht und demgemäss dem Apparate eine entsprechende Form gegeben.

(Taf. 1, Fig. II). Der Apparat³ besteht aus dem langhalsigen Kölbchen *A*¹ und dem erweiterten Gasentwicklungsrohr *B*², die Verbindung ist durch den Kautschukstopfen *C* hergestellt. Die eine Bohrung des Stopfens *C* ist dazu bestimmt, das Rohr *B* aufzunehmen, in der zweiten befindet sich das Röhrechen mit der Substanz und darüber der gleichkalibrige Glasstab.

Vor Beginn des Versuches ist das Kölbchen zum grössten Theil mit Schwefelwasserstoff gefüllt, im oberen Theil des Halses befindet sich etwas Luft.

Das Gasentwicklungsrohr *B* ist mit trockener Luft gefüllt. Geht die Gasentwicklung vor sich, so verdrängt der entwickelte Schwefelwasserstoff ein gleiches Volum Luft, welches über Wasser in einer cubicirten Röhre aufgefangen wird.

Im unteren Theile des Rohres *B* wird allerdings eine Mischung der Gase erfolgen, sie kann jedoch während der Dauer eines Versuches nicht in dem Grade fortschreiten, dass merkliche Mengen Schwefelwasserstoff in die cubicirte Röhre dringen würden.

Ausführung.

Man bereitet vorschriftsmässig die Lösung des Sulphydrates und bringt sodann das verschlossene Kölbchen an den Platz, wo man die Analyse ausführen will, damit die Lösung die Temperatur des Raumes annehme.

Man leitet sodann durch das Gasentwicklungsrohr einen Strom trockener Luft durch und zwar immer so, dass der Luftstrom beim Capillarrohr austritt. (Aspirator, Luftpumpe.)

¹ Aus dickwandigem Glase.

² Das Gasentwicklungsrohr *B* ist in Fig. II gedrochen gezeichnet.

³ Der Apparat ist im Verhältnis von 5 zu 4 verkleinert gezeichnet.

Ist das Gasentwicklungsrohr mit trockener Luft gefüllt, so wird die Substanz in einem Röhrchen gewogen, welches entweder die Form α , besser jedoch die Form β hat.

Man schiebt das Röhrchen in die Öffnung des Kautschukstöpsels so weit hinein, dass es gerade den Glasstab berührt (der Glasstab ist bis zur Marke 1 hinabgetaucht). Nun wird der Kolben A mit dem Gasentwicklungsrohr B gasdicht verbunden. (Ein undichter Verschluss macht sich sofort durch den Geruch von Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Man lässt einige Minuten stehen, damit die durch das Anfassen etwas erwärmten Stellen sich wieder abkühlen, senkt sodann den Apparat bis das Capillarrohr unter den Wasserspiegel kommt und stülpt das gefüllte Messrohr darüber.

Man drückt sodann den Glasstab hinab (bis zur 2. Marke), wobei man den Stöpsel und nicht das Glas anfasset.

Ist die Gasentwicklung beendet, so bringt man die Messröhre in einen mit Wasser gefüllten Cylinder, bringt auf gleiches Niveau, und liest nach einigen Minuten das Volum ab; da das Wasser in allen Gefäßen womöglich Zimmertemperatur hat, braucht man mit der Ablesung nicht zu warten.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$G = \frac{\frac{1}{2} V (b-w)}{760 (1 + 0.00366 t)} \times 0.0000896$$

G = Gewicht an ersetzbarem Wasserstoff,

V = abgelesenes Volum,

b = Barometerstand,

w = die der Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfes,

0.0000896 Gewicht eine Cubikcentimeters Wasserstoff bei 0° C. und 760 *mm* Druck.

Für einen zweiten oder dritten Versuch kann dieselbe Lösung benützt werden, es ist nur nöthig vor jedem folgenden Versuche das Gasentwicklungsrohr B mit frischer Luft zu füllen.

Statt eines Luftstromes kann man auch einen Wasserstoffstrom benützen.

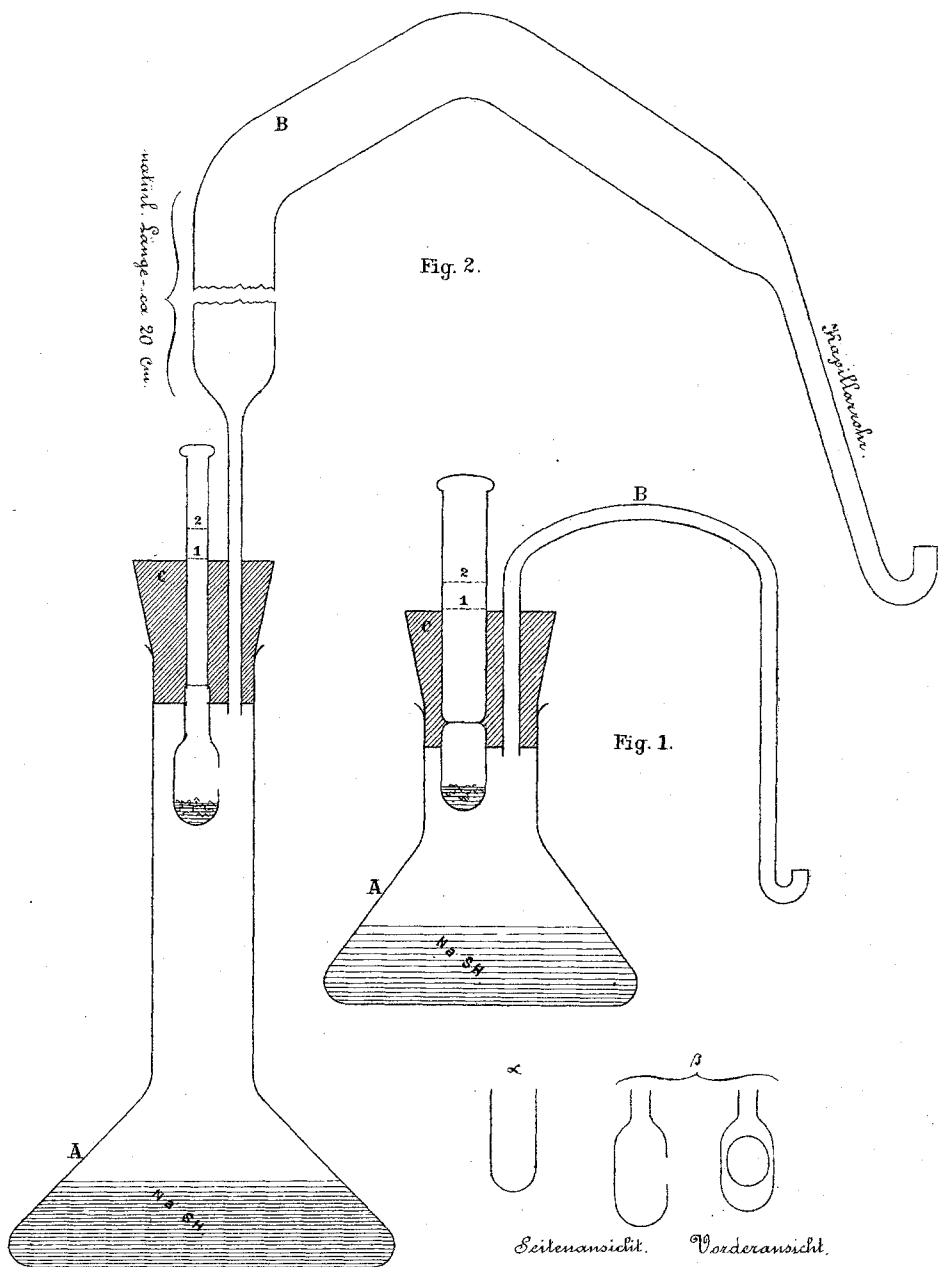
| Bei 100° getrocknet | Gewogene Substanz ¹ | Druck= <i>b</i> Tem- peratur= <i>t</i> Volum= <i>V</i> | Procenter- setzbaren Wasserstoffs | | Provenienz der Substanz |
|---------------------------|-----------------------------------|--|---|-------|---|
| | | | gef. | ber. | |
| Nr. 1 Benzoe- säure | 0·0616 g | <i>b</i> =749·2 <i>t</i> =25° C. <i>V</i> =12·75 cm ³ | 0·80 | 0·82 | Sammlung d. I. chem. Univ.- Labora- toriums |
| Nr. 2 Benzoe- säure | 0 0595 g | <i>b</i> =751·1 <i>t</i> =18° C. <i>V</i> =11·9 cm ³ | 0·82 | 0·82 | |
| Nr. 3 Papave- rinsäure | 0·0489 g | <i>b</i> =749·2 <i>t</i> =25° C. <i>V</i> =7·5 cm ³ | 0·60 | 0·60 | dargestellt nach Vor- schrift Dr. G. Gold- scheidt's durch Oxydation von Papa- verin mit Chamäleon ² |
| Nr. 4 Papave- rinsäure | 0 0450 g | <i>b</i> =749·2 <i>t</i> =25° C. <i>V</i> =6·75 cm ³ | 0·58 | 0·60 | |
| Nr. 5 Vera- trumsäure | 0·0639 g | <i>b</i> =749·2 <i>t</i> =25° C. <i>V</i> =9 cm ³ | 0·554 | 0·549 | erhalten nach Dr. G. Goldscheidt bei der Oxydation von Papaverin mit Chamäleon. Schmelzp. 179° C. |

¹ Die Barometercorrectur = 0·0687.

² Eine Analyse ergab:

| | |
|------------|---|
| | berechnet für |
| | $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_7$ |
| C = 58·23% | C = 58·00% |
| H = 4·00 | H = 3·92 |

(Weitere Belege Nummer 1 bis 20 der nachstehenden Abhandlung.)



Ph. Lith. v. J. Barth in Fünfhaus, Wien.