

3439 - 30/5-01 - 15 (58)

Abt. HL.-Gbn/Ko.

Oberh.-Holten, den 16. Juni 1939.

Herrn Prof. Martin  
" Dr. Hagemann  
" Dr. Roelen  
" Dr. Feist  
" Dr. Velde  
" Blochel

---

Betr.: Über die titrimetrische Bestimmung des Sulfations nach W.C. Schroeder.

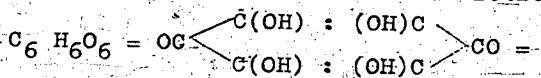
Kurze Inhaltsangabe.

Das Verfahren beruht auf der Bildung des rot gefärbten Ba-Salzes von Tetrahydroxychinon, das erscheint, wenn in einer  $\text{SO}_4^{--}$ -haltigen Lösung alles  $\text{SO}_4^{--}$  durch  $\text{BaCl}_2$  ausgefällt ist. In Abweichung von der Originalvorschrift wurde gefunden, daß die Befundergebnisse genauer ausfallen, wenn der  $\text{Ba}^{++}$ -Überschuß zurücktitriert wird, anstatt der direkten Titration mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung.

Die Methode gestattet mit befriedigender Genauigkeit kleine Sulfatmengen zu bestimmen.

Von den in den letzten Jahren entwickelten Methoden zur titrimetrischen Bestimmung des Sulfations erscheinen zwei Methoden von besonderem Interesse, da nach diesen Methoden eine direkte Titration des Sulfations möglich ist.

Das Verfahren von Schroeder (1,2,3,4,5) beruht auf der Bildung des rot gefärbten Ba-Salzes von Tetrahydroxychinon



= Cyclohexadien - (1,4)-tetrol-(1,2,4,5,-dion-(3,6)

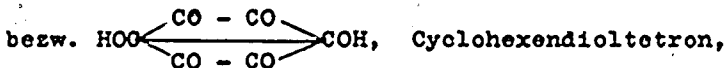
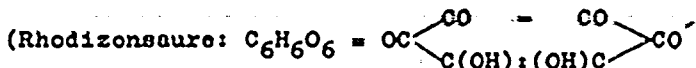
bezw.

2,3,5,6-Tetra-benzochinon (1,4) (B.Z. VIII 534),

welches erscheint, wenn in einer  $\text{SO}_4^{--}$ -haltigen Lösung alles  $\text{SO}_4^{--}$  durch  $\text{BaCl}_2$  ausgefällt ist.

59

Nach einer zweiten Methode von L.v. Zambory (6,7) bzw. R. Strobinger und L.v. Zambory (8), A. Mutschin und R. Pellak (9), R.B. Roschal (10), M.G. Raeder (12), E. Øllgaard (14), M.H. Marusohkin (13) und J.O. Giblin (11) wird statt Tetrahydroxychinon das Na-Rhodizonat



Dioxydichinoyl (B.Z. VIII 535 ) als Indikator verwendet, wobei der Überschuß an  $BaCl_2$  mit  $Na_2SO_4$  bzw. verd.  $H_2SO_4$  (8,14) zurücktitriert wird.

In vorliegender Studienarbeit wurde zunächst die Titrationmethode nach Schroeder geprüft. Als Maßflüssigkeiten wurden 0,025 n  $BaCl_2$  und 0,01 n  $Na_2SO_4$  empfohlen. Der Indikator, das Tetrahydroxychinondinatrium, wird wie folgt bereitet: 1 g Tetrahydroxychinon-Dinatrium wird mit 400 g trockenem KCl sorgfältig vermischt und für jede Titration werden etwa 0,20 bis 0,22 g der Mischung auf 25 ccm der zu titrierenden Lösung verwendet. Am besten verreibt man KCl in der Reibschale mit Na-Tetrahydroxychinon, indem zu jeder Portion von KCl sehr kleine Mengen des Indikaturs zugegeben werden, bis das Pulver in der Reibschale schön gleichmäßig gefärbt erscheint; die gesamte Pulvermischung wird dann sorgfältig vermischt. Nach Angaben von Schroeder soll die zu titrierende Lösung mit 0,03 n HCl genau (mittels einer Burette) gegen Phenolphthaléin neutralisiert werden. Die neutrale Lösung wird mit eingestellter  $BaCl_2$ -Lösung schluckweise (2 bis 3 Tröpfchen auf einmal) versetzt und umgeschüttelt, bis sich die Lösung zunächst bräunlich färbt; von diesem Punkt an wird die Titration tropfenweise fortgesetzt, bis die ganze Lösung rötlich gefärbt erscheint. Gegen Ende der Titration muß man längere Zeit umschütteln und einige Minuten abwarten, bis die  $BaCl_2$ -Lösung wieder zugegeben wird. Zur Verminderung der  $BaSO_4$ -Löslichkeit wird die zu titrierende Lösung mit 25 ccm den. Alkohol versetzt. Man kann 2 bis 20 mg  $SO_4$  titrimetrisch bestimmen, sodaß für jede Titration etwa bis 17 ccm  $BaCl_2$ -Lösung verbraucht wird. Die Titration wird bei weniger als 30° ausgeführt.

(60)

Die Titration wird von Cl, CO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ca, Mg u. Al in geringer Konz. nicht gestört; Fe muß, falls über 0,1 mg zugegen ist, entfernt werden. Genauigkeit der Bestimmung ± 0,2 mg SO<sub>4</sub>''.

Von der bei der Titration verbrauchten ccm der 0,025 n BaCl<sub>2</sub>-Lösung wird 0,1 ccm abgezogen; 1 ccm 0,025 n BaCl<sub>2</sub>-Lösung ist 1,2 mg SO<sub>4</sub> gleich.

Nach dieser Arbeitsmethode wurde das Verfahren von Schroeder studiert. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 - 5 zusammengestellt.

Tabelle 1.

5 ccm einer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, welche 436,24 mg SO<sub>4</sub>'' im Liter enthält, wurden nach Verdünnen mit 20 ccm dest. Wasser mit 25 ccm den. Alkohol versetzt, mit 0,1 n NaOH eben ange-rötet und mit 0,03 n HCl genau neutralisiert. Als Indikator wurde Phenolphthaléin gebraucht. Nach Zusatz von 200 mg Tetrahydrochinondinatrium-KCl-Gemisch wird die Lösung bei etwa 28° mit einer BaCl<sub>2</sub>-Lösung, welche 2,4304 g BaCl<sub>2</sub> im Liter enthält (1 ccm BaCl<sub>2</sub>-Lösung ist gleich 1,144 mg SO<sub>4</sub>) auf blaulich - rot titriert.

NN	Vorgelegt mg SO <sub>4</sub>	Gefunden mg SO <sub>4</sub>	Differenz mg SO <sub>4</sub>	Verbraucht ccm BaCl <sub>2</sub> -Lösg.	Bemerkung
1	2,18	2,28	+ 0,1	2,09 - 0,1	Der Umschlagpunkt von orange-bläulich nach rot wird gut erkannt.
2	2,18	2,16	- 0,02	1,99	
3	2,18	2,29	+ 0,11	2,10	
4	2,18	2,35	+ 0,17	2,15	

Tabelle 2.

NN	Vorgelegt mg SO <sub>4</sub>	Gefunden mg SO <sub>4</sub>	Differenz mg SO <sub>4</sub>	Verbraucht ccm BaCl <sub>2</sub> -Lösg.	Bemerkung
1	4,36	4,64	+ 0,28	4,15 - 0,1	Der Umschlagpunkt ist deutlich zu erkennen.
2	4,36	4,69	+ 0,33	4,20	
3	4,36	4,46	+ 0,10	4,00	
4	4,36	4,41	+ 0,05	3,95	

Zu Tabelle 2) 10 ccm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung und 15 ccm dest. Wasser wurden wie bei Versuch 1 behandelt.

(61)

Tabelle 3.

20 ccm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung werden mit 5 ccm dest. Wasser versetzt, sonst wie bei 1 beschrieben behandelt.

NN	Vorgelegt mg $\text{SO}_4$	Gefunden mg $\text{SO}_4$	Differenz mg $\text{SO}_4$	Verbraucht ccm $\text{BaCl}_2$ -Lösg.	Bemerkung
1	8,72	9,16	+ 0,44	8,10 - 0,1	Das ausgefällte
2	8,72	8,98	+ 0,26	7,95 - "	$\text{BaSO}_4$ erschwert
3	8,72	8,76	+ 0,20	7,90 - "	das Erkennen
4	8,72	8,76	+ 0,20	7,90 - "	des Umschlag- punktes.

Tabelle 4.

15 ccm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung werden mit 10 ccm dest. Wasser versetzt, sonst wie bei 1 beschrieben behandelt.

NN	Vorgelegt mg $\text{SO}_4$	Gefunden mg $\text{SO}_4$	Differenz mg $\text{SO}_4$	Verbraucht ccm $\text{BaCl}_2$ -Lösg.	Bemerkung
1	6,54	6,75	+ 0,21	6,00 - 0,1	Der Umschlags-
2	6,54	6,70	+ 0,16	5,95 - "	punkt wird durch
3	6,54	6,64	+ 0,10	5,90 - "	das ausgefällte
4	6,54	6,75	+ 0,21	6,00 - "	$\text{BaSO}_4$ schwierig erkannt.

Tabelle 5

25 ccm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurden mit 25 ccm den. Alkohol versetzt, neutralisiert und bei ca  $28^\circ$  mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung in Gegenwart von Tetrahydroxychinon titriert.

NN	Vorgelegt mg $\text{SO}_4$	Gefunden mg $\text{SO}_4$	Differenz mg $\text{SO}_4$	Verbraucht ccm $\text{BaCl}_2$ -Lösg.	Bemerkung
1	10,91	11,67	+ 0,76	10,3 - 0,1	Das Erkennen des
2	10,91	11,33	+ 0,42	10,0 - "	Umschlagspunktes
3	10,91	10,76	- 0,15	9,5 - "	wird durch das
4	10,91	11,10	+ 0,19	9,8 - "	ausgefällte $\text{BaSO}_4$ sehr er- schwert.

Wie aus der Versuchsreihe 1 - 5 zu ersehen ist, lassen sich kleine Mengen von  $\text{SO}_4$  mit genügender Genauigkeit bestimmen; die Befunddifferenzen übersteigen die von Schroeder angegebene Genauigkeit der Bestimmung von  $\pm 0,2$  mg nicht.

(52)

Dagegen fallen die Bestimmungen des  $\text{SO}_4$ -Gehaltes von 8 mg und darüber in 25 ccm Lösung viel ungünstiger aus (Tabellen 3 und 5). Offenbar ist das Erkennen des Umschlagspunktes des Indikators durch das ausgeschiedene  $\text{BaSO}_4$  erschwert, sodaß Befunddifferenzen von 0,4 bis 0,7 entstehen können.

Es wurde daher versucht, den Überschuß von  $\text{BaCl}_2$  zurückzutitrieren, und zwar wurde die zu titrierende Lösung solange mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. versetzt bis die Farbe der Lösung von bläulichrot nach hellgelb umschlägt. Nach Hinzufügen der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurde jedesmal durch Umschwenken und Schütteln dafür gesorgt, daß die Lösung gut vermischt blieb. Auch bei der Zurücktitration des  $\text{BaCl}_2$ -Überschusses muß man gegen Ende der Titration nur sehr langsam titrieren, da Verzögerungserscheinungen auftreten. Folgende Arbeitsmethode erwies sich als vorteilhaft:

25 ccm der zu untersuchenden neutralen Lösung werden mit 1 ccm 0,03 n HCl und mit einem Überschuß von 2 - 5 ccm eingestellter 0,025 n  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt und kurz aufgeköcht. Nach Abkühlung werden der Lösung 25 ccm den Alkohol hinzugegeben, die Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein mit 0,1 n NaOH eben angerötet und die überschüssige Alkalität mit 0,03 n HCl sorgfältig zurückgenommen. Jetzt setzt man etwa 0,20 - 0,22 g des fertigen Indikatorgemisches hinzu. Die Lösung färbt sich infolge des vorhandenen Ba-Überschusses schön bläulichrot an. Der  $\text{BaCl}_2$ -Überschuß wird nun bei  $30^\circ$  mit 0,01 n  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zurücktitriert. Bei dem Auftreten einer Orangefärbung schüttelt man gut durch und titriert tropfenweise weiter. Das Titrationsende ist erreicht, wenn deutlicher Umschlag von orange nach hellgelb hervortritt.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 6 - 9 zusammengestellt.

#### T a b e l l e 6

5 ccm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurden mit 2,5 ccm  $\text{BaCl}_2$ -Lösung, mit 1 ccm 0,03 n HCl und 16,5 ccm dest.  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, kurz aufgeköcht, abgekühlt. mit 25 ccm Alkohol vermischt, genau mit 0,1 n NaOH bzw. 0,03 n HCl in Gegenwart von Phenolphthalein neutralisiert, mit 200 mg Indikator versetzt und mit eingestellter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über orange nach hellgelb titriert.

(63)

NN	Vorgelegt mg SO <sub>4</sub> als BaCl <sub>2</sub>	Gefunden mg SO <sub>4</sub>	Differenz mg SO <sub>4</sub>	insges. verbr. ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Lsg.	Bemerkung
1	2,86	2,90	+ 0,04	6,65	Resultate sind sehr befriedigend.
2	2,86	2,99	+ 0,13	6,85	
3	2,86	2,87	+ 0,01	6,57	
4	2,86	2,92	+ 0,06	6,70	

Tabelle 7

Je 5 ccm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg wurden mit dem Überschuß von BaCl<sub>2</sub> versetzt und wie bei 6 beschrieben behandelt.

NN	Vorgelegt mg SO <sub>4</sub> als BaCl <sub>2</sub>	Gefunden mg SO <sub>4</sub>	Differenz mg SO <sub>4</sub>	insges. verbr. ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Lsg.	Bemerkung
1	3,09	3,14	+ 0,05	7,20	Resultate sind sehr befriedigen
2	3,20	3,21	+ 0,01	7,36	
3	3,32	3,37	+ 0,05	7,72	

Tabelle 8

Je 10 ccm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wurden mit 5 ccm BaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt und wie bei 6 beschrieben behandelt.

NN	Vorgelegt mg SO <sub>4</sub>	Gefunden mg SO <sub>4</sub>	Differenz mg SO <sub>4</sub>	insges. verbr. ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Lsg.	Bemerkung
1	5,72	5,62	- 0,10	12,88	Resultate sind be- friedigend.
2	5,72	5,75	+ 0,03	13,19	
3	5,72	5,72	± 0	13,10	

Tabelle 9

Je 10 ccm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wurde mit der unten angegebenen Anzahl von ccm BaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt und, wie bei 6 beschrieben behandelt.

54

Tabelle 9.

NR	Vorgelegt mg SO <sub>4</sub>	Gefunden mg SO <sub>4</sub>	Differenz mg SO <sub>4</sub>	inges. vorbr. ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Lsg.	Bemerkung	
1	11 ccm BaCl <sub>2</sub> =	12,59	12,84	+ 0,25	29,43	Resultate sind be- friedigend.
2	10	= 11,44	11,61	+ 0,17	26,62	
3	10	= 11,44	11,61	+ 0,17	26,62	
4	8	= 9,16	9,15	- 0,07	20,82	
5	7	= 8,01	7,69	- 0,32	17,63	

Vergleicht man die Titrationsergebnisse nach den beiden ausgeführten Arbeitsmethoden, so kann festgestellt werden, daß man bei der Titration von überschüssigem BaCl<sub>2</sub>, also nach der Methode der indirekten Titration (Tabelle 6 - 9) viel kleinere Abweichungen des vorgelegten Wertes gefunden wurde, als nach der Methode der direkten Titration nach Schröder. Offenbar kann der Umschlagspunkt von rot auf hellgelb bei trüben Lösungen besser erkannt werden, als von orangebraun nach rot.

Zur Prüfung der Methode wurde in einer Anzahl von wässrigen Auszügen von Kieselgur die Sulfationen bestimmt. Gewöhnlicherweise wird der Sulfatgehalt in diesen Auszügen gravimetrisch bestimmt, wobei die Untersuchung etwa bis 15 Stunden dauert, da die BaSO<sub>4</sub>-Fällung über Nacht stehen muß infolge des sehr kleinen S-Gehaltes von Kieselgur.

Die Wasserauszüge von Kieselgur in welchen der SO<sub>4</sub>-Gehalt gravimetrisch bestimmt wurde, wurden titriert, sodaß eine Vergleichsmöglichkeit der Titration und der gravimetrischen Bestimmung vorhanden war. Die Resultate sind in den Tabellen 10 - 11 angeführt.

Tabelle 10.

25 ccm wässrigen Auszuges von Kieselgur wurden mit einem Überschuß von BaCl<sub>2</sub>-Lsg. und 1 ccm 0,03 n HCl aufgeköcht, abgekühlt mit 25 ccm Alkohol versetzt, neutralisiert, mit Indikator versetzt und der BaCl<sub>2</sub>-Überschuß mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. zurücktitriert.

(65)

Bezeichnung der Probe	Vorgelegt mg SO <sub>4</sub> als BaCl <sub>2</sub>	Zurücktitriert mg SO <sub>4</sub>	Verbraucht ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% Gehalt von SO <sub>4</sub> in Kieselgur	
				titrimetr.	gravimetr.
Kieselgur 1775 - 3	3,43	1,94	4,45	0,11	0,10
" 1775 - 4	2,288	1,06	2,43	0,10	0,11
" 1775 - 5	4,005	1,87	4,30	0,17	0,17
" 39748	2,288	1,676	3,83	0,06	0,06

T a b e l l e 1 1

20 ccm wässrigen Auszuges von Kieselgur wurden mit einem Überschuß von BaCl<sub>2</sub> und 1 ccm 0,03 n HCl aufgeköcht, abgekühlt, mit 20 ccm Alkohol versetzt, neutralisiert, Indikator hinzugeben und der BaCl<sub>2</sub>-Überschuß mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurücktitriert.

NN	Bezeichnung der Probe	Vorgefögte mg SO <sub>4</sub> als BaCl <sub>2</sub>	Zurücktitriert. mg SO <sub>4</sub>	Verbraucht ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Lsg.	% Gehalt von SO <sub>4</sub> in Kieselgur	
					titrimetr.	gravimetr.
1	1175 - 7	2,288	1,286	2,95	0,10	0,10
2	1175 - 8	2,288	1,680	3,85	0,06	0,06
3	1175 - 9	2,288	1,789	4,10	0,05	0,05
4	41861	2,288	1,875	4,30	0,04	0,04

Wie aus den Tabellen 10-11 zu ersehen ist, läßt sich SO<sub>4</sub>-Gehalt in wässrigen Auszügen von Kieselgur in sehr gutem Übereinstimmen mit der gravimetrischen Bestimmung titrieren. Da der Titrationsversuch, wenn auch mehrere Vergleichsproben titriert werden, etwa eine Stunde Zeit in Anspruch nimmt, bietet die titrimetrische Bestimmung wesentliche Ersparnisse an Asbest und Zeit gegenüber der gravimetrischen Bestimmung.

Zur weiteren Prüfung der Methode wurden von Herrn Dr. Henke-Stark einige Lösungen mit bekanntem SO<sub>4</sub>-Gehalt in Gegenwart von wechselnden Mengen verschiedener Salze erbeten; der SO<sub>4</sub>-Gehalt wurde stets nach ausgeführter titrimetrischer Bestimmung erfahren, sodaß eine suggestive Beeinflussung ausgeschlossen war.

Die Untersuchung sind in Tabelle 12 niedergelegt



Tabelle 12

Nr	Bezeichnung der Probe	Vorgelugt mg SO <sub>4</sub> als BaCl <sub>2</sub>	Zurück- titriert mg SO <sub>4</sub>	Verbraucht ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gefunden SO <sub>4</sub> mg/l	Gegeben SO <sub>4</sub> mg/l	Differ. SO <sub>4</sub> mg/l
1	0	18,31	3,36	7,70	602,0	584,2	- 17,8
2	1	3,43	1,89	4,32	61,6	62,7	- 1,1
3	2	4,85	3,24	7,43	26,78	26,61	+ 0,17
4	3	9,16	3,99	9,15	206,8	196,6	+ 10,2
5	4	1,144	0,69	1,57	90,8	71,5	+ 19,3
6	5	17,17	16,81	38,55	37,0	39,3	- 2,3

Probe 0, 1, 2 und 3 sind  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösungen; Probe 4 enthält 100 g  $\text{NaNO}_3$ , Probe 5 100 g  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  im Liter. Wie aus der Tabelle 12 zu ersehen ist, sind die Versuche 0, 3, 4 und 5 unbefriedigend. Die zu untersuchenden Lösungen 0, 1, 2 und 3 enthielten nur  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und man könnte erwarten, daß die Befunde mit dem wirklichen Gehalt an  $\text{SO}_4$  gut übereinstimmen werden. Allerdings wurden schon bei der ersten Reihe von Versuchen (Tabelle 5) festgestellt, daß die Erkennung des Umschlagpunktes durch den großen Gehalt von  $\text{BaSO}_4$  erschwert ist; man muß in verdünnterer Lösung titrieren, als bei der Lösung 3. Die Proben 4 und 5 zeigen wiederum große Differenzen mit dem vorhandenen  $\text{SO}_4$ -Gehalt (+ 27% bzw. - 5,85%). Es ist aber bekannt, daß die  $\text{BaSO}_4$ -Fällungen in Gegenwart von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen nicht vollständig sind (13,9); wenn es sich um ganz kleine  $\text{BaSO}_4$ -Mengen handelt, kann die Fällung sogar vollständig ausbleiben. Daher wird empfohlen, das  $\text{NO}_3^-$  vor der Titration mit  $\text{HCl}$  abzuräumen (9). Versuche für die Ausarbeitung von Methoden für Bestimmung kleiner Mengen Sulfats in Gegenwart von viel  $\text{NO}_3^-$ -Salzen sind in Aussicht genommen.

#### Zusammenfassung.

In vorliegender Studienarbeit wurde die Methode von Schroeder zur titrimetrischen Bestimmung der Sulfationen in neutraler Lösung in Gegenwart von Tetrahydroxychinon als Indikator nachgeprüft. In Abweichung von der Originalvorschrift wurde gefunden, daß die Bestimmung genauer ausfällt, wenn der  $\text{BaCl}_2$ -Überschuß titrimetrisch bestimmt wird, statt mit  $\text{BaCl}_2$  direkt zu titrieren.

Der Umschlagspunkt von bläulichrot auf hellgelb in trüben Lösungen ist besser zu sehen, als von orangebraun auf bläulichrot, wie es bei der direkten Titration mit  $\text{BaCl}_2$  der Fall ist.

Die Methode gestattet, kleine Mengen der Sulfationen mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen und ist zur Bestimmung der Sulfationen in wässrigen Auszügen von Kieselgur, sowie zur Untersuchung von Wasser und dgl. geeignet.

#### Literaturverzeichnis.

- 1) W.C. Schroeder, Direct Titration of Sulfate  
Industrial and Engineering Chemistry,  
Analytical Edition, 1933, S. 403 - 406.
- 2) C. 1934 I. 1357
- 3) W.A. Peabody und R. Tischer, Ind. Eng. Chem.,  
Analyt. Edition, November 1938, S. 651; durch  
Zeitschriftenreferat Nr. 5 vom 3.3.39, S. 33
- 4) R.T. Scheen und H.L. Kahler, Ind. Eng. Chem.,  
Analyt. Edition, 8, 127 - 30, 15/3, 1936;  
Durch C. 1936, I, 4946 (5).
- 5) Lászlo Zambory: Über die titrimetrische Bestimmung des  
Bariums, durch C. 1930. II. 274
- 6) R. Strebinger und L.v. Zambory, Zeitschrift Analyt. Chem.  
79. 1 - 8, 1929, Wien, Techn. Hochschule.  
durch C. 1930, I. 713
- 7) R. Strebinger und L.v. Zambory, Zeitschrift Analyt. Chem.  
105. 346 - 50, 1936. Wien, Techn. Hochschule;  
durch C. 1936. II. 1766.
- 8) A. Mutschin und R. Pollak, Zeitschrift Analyt. Chem.  
106. 385 - 99, 1936; 107. 18 - 26, 1936; 108. 8 - 18.  
309 - 16, 1937; Durch C. 1937, I. 1199.
- 9) R.B. Roschal, Zur Frage der  $\text{SO}_4$ -Bestimmung in Gegenwart  
von Rhodizonsäure als Indikator, durch C. 1934, II. 1497.
- 10) J.C. Giblin, Eine volumetrische Methode zur Bestimmung des  
Bariums und des Sulfats, durch C. 1934, I. 1221.
- 11) M.G. Raeder, Mikroskopische Bestimmung von Schwefelsäure u  
Sulfaten mit Natriumrhodizonat als Indikator;  
durch C. 1932, II. 1478.
- 12) M.N. Maruschkin, Zur Frage der Anwendung des Natriumrhodi-  
zonats als Indikator bei der quantitativen Bestimmung des  
Sulfats, durch C. 1935, I. 275.
- 13) E. Øllgaard, Eine mikrometrische Methode zur Bestimmung  
von Sulfaten im Plasma; Durch C. 1935. I. 936.



Analysenvorschrift zur Bestimmung von kleinen  
Mengen Sulfationen in neutraler Lösung nach  
(modifizierter Methode) W.C. Schroeder.

Literatur.

- a) Industrial and Engineering Chemistry,  
Analytical Edition 1933, S. 403 - 406.
- b) Industrial and Engineering Chemistry,  
Analytical Edition, November 1938. Referat  
Zeitschriftenreferat Nr. 5 vom 3.3.39, S. 33
- c) C. 1934, I. 1357
- d) C. 1936, I. 4946

Erforderliche Lösungen:

1) 0,025 n BaCl<sub>2</sub>-Lösung.

Zur Herstellung der Lösung werden 3,054 g BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in einem Liter H<sub>2</sub>O gelöst und der Titer der Lösung gravimetrisch bestimmt.

1 ccm 0,025 n BaCl<sub>2</sub>-Lösung ist gleich 1,2 mg SO<sub>4</sub>.

2) 0,01 n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung

Zur Herstellung der Lösung werden 0,7103 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem Liter H<sub>2</sub>O gelöst und der Titer der Lösung gravimetrisch bestimmt.

1 ccm 0,01 n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung enthält 0,4803 mg SO<sub>4</sub>.

3) ca 0,03 n HCl.

Man verdünnt 300 ccm 0,1 n HCl auf 1 Liter.

4) Indikatorpulver.

1 g Tetrahydroxychinon-Dinatrium wird sorgfältig mit 400 g KCl in einer Reibschale nach und nach gerieben und vermischt. Das Pulver wird in einer Pulverflasche vorrätig gehalten.

Für jede Titration wird mit einer geeigneten Löffelchen 0,20 - 0,22 g Indikator auf 25 ccm der zu titrierenden Ursprungslösung genommen.

69

## Analysengang.

### Beispiel: Wässriger Auszug von Kieselerde.

#### a. Vorprobe:

25 ccm wässrigen Auszuges von Kieselerde werden in einem 100 - 150 ccm großen Erlenmeyerkolben mit 25 ccm den. Alkohol versetzt, die Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein oben mit 0,1 n NaOH angerötet und schließlich mit 0,03 n HCl genau neutralisiert. Die neutrale Lösung wird bei ca 30° mit eingestellter 0,025 n BaCl<sub>2</sub>-Lösung in Gegenwart von Tetrahydroxychinondinatrium-KCl-Gemisch als Indikator unter Umschütteln titriert, indem der BaCl<sub>2</sub>-Zufluß in Soklucken von 3 - 5 Tröpfchen auf einmal erfolgt, bis sich die Lösung orangebraun färbt. Von diesem Punkt erfolgt die Titration tropfenweise. Jedesmal muß man die Lösung gut umschütteln. Gegen Ende der Titration muß man auch einige Minuten (ca 3 - 5) warten, da die Reaktion verzögert werden kann. Die Titration ist beendet, wenn die Lösung eine bläulichrote Färbung annimmt.

#### b. Hauptversuch.

Durch den <sup>Vor-</sup>Versuch wird festgestellt wieviel ccm 0,025 BaCl<sub>2</sub> erforderlich ist um SO<sub>4</sub>-Ionen als BaSO<sub>4</sub> auszufällen. Bei der Vornahme des Hauptversuches werden 2 - 3 ccm BaCl<sub>2</sub>-Lösung mehr zugesetzt, als bei dem Vorversuch ermittelt wurden und man titriert überschüssige BaCl<sub>2</sub>-Lösung mit eingestellter Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zurück.

#### Ausführung.

Angenommen, beim Vorversuch wurde festgestellt, daß auf 25 ccm der zu untersuchenden Lösung 1,8 ccm BaCl<sub>2</sub>-Lösung verbraucht würden. Man verfährt nun folgendermaßen:

25 ccm der zu untersuchenden Lösung (mittels einer Bürette gemessen) werden mit 3,5 ccm 0,025 n BaCl<sub>2</sub>-Lösung und 1 ccm 0,03 n HCl versetzt und kurz aufgeköcht. Dann wird das Kölbchen unter Wasserstrahl abgekühlt, mit 25 ccm den. Alkohol versetzt, die Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein mit NaOH oben gefärbt und schließlich mit 0,03 n HCl genau neutralisiert.

(170)

In der neutralen Lösung gibt man 0,2 - 0,22 mg Indikatorgemisch hinzu und titriert die bläulichrot gefärbte Lösung mit eingestellter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung auf hellgelb. Der Einfluß der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung erfolgt schluckweise, wobei für gutes Umschütteln der Lösung gesorgt werden muß. Wenn die Farbe der Lösung ins Orange geschlagen hat, erfolgt der Zufluß der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung tropfenweise; gegen Ende der Titration muß man einige Minuten ( 3 - 5 ) warten, bis weitere 1 - 2 Tröpfchen zugegeben werden.

Richtig titrierte Probe zeigt eine schöne hellgelbe Färbung.

Rechnungsbeispiel: Kieselgurlösung: 50/1000.

Angewandt: 25 ccm = 1,25 g Substanz.

Vorprobe: Verbrauch 0,025 n  $\text{BaCl}_2$ -Lösung  
1,8 ccm

Hauptversuch: Vorgelegt 3,5 ccm 0,025 n  $\text{BaCl}_2$ -  
lösung = 4,2 mg  $\text{SO}_4$   
Zurücktitriert  
Verbrauch 0,01 n  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung  
4,87 ccm = 2,34 mg  $\text{SO}_4$   
Verbrauch an  
 $\text{BaCl}_2$ -Lösung = 1,86 mg  $\text{SO}_4$ .

$$\% \text{SO}_4 = \frac{0,00186 \cdot 100}{1,25} = 0,15 \%$$

$$\text{SO}_4 = 0,15 \%$$

J. Gubiny

*Handwritten signature/initials*

1) Hc M -  
2) Brühner Fri

3) Bal Ba.  
4) Thulic

(91)

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen - Holten

den 21. Februar 1938.

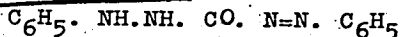
Abt. HL. - HSt./Schf.

23 25  
P. M.

Betr.: Bestimmung kleiner Mengen Chlor.

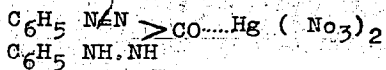
Die klassische Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Chlorionen stammt von Volhard aus dem Jahre 1874. (J.pr. Chem. 117, 217). Danach fällt man die Chlorionen durch einen Überschuss an Silbernitrat, der mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert wird. Das Ende der Reaktion wird durch die bekannte Rotfärbung des Eisenrhodanids angezeigt, die durch Zusatz von Ferriammonialaun als Indikator bedingt ist. Dieser Farbumschlag ist jedoch bei geringeren Chlormengen und in verdünnten Lösungen so unscharf, dass eine genaue Bestimmung so kleiner Chlormengen, wie sie z.B. als Verunreinigung in Wässern, Salzen o.ä. von Wichtigkeit sein können, nicht mehr einwandfrei möglich ist.

Nun hat man vor einigen Jahren in dem schon längere Zeit bekannten Diphenylcarbazon:



einen Indikator gefunden, der zuerst 1926 von A. Stock in Form des Carbohydrazids als empfindliches Reagens auf Quecksilberionen (Z. angew. Chemie 39, 791 (1926); C. 1926, II, 1081) benutzt wurde und sich vorzüglich zum quantitativen Nachweis kleiner Chlormengen eignet. Das Prinzip der Methode beruht darauf, dass man eine schwach salpetersaure, Chlorionen enthaltende Lösung, die durch einige Tropfen einer alkoholischen Diphenylcarbazonlösung gelb gefärbt ist, mit einer eingestellten Mercurinitratlösung versetzt, wobei sich wenig dissoziiertes Quecksilberchlorid bildet. Der erste überschüssige Tropfen Quecksilbersalzlösung lässt den Farbton der Lösung sehr deutlich nach Violettblau umschlagen. Es liegt demnach der mercurimetrischen Bestimmung die Ionengleichung:  $\text{Hg}^{++} + 2 \text{Cl}^- = \text{HgCl}_2$  zugrunde.

Die Färbung beruht auf der Bildung der Molekülverbindung



72

Neuere Literatur:

K.H.Slotta & K.R.Jacobi, Z.f. anal.Chem.77,344 ( 1929 ).  
 J.V. Dubský & J.Irtilek, Mikrochemie 12,315 ( 1933 ).  
 K.H. Slotta & J.Müller, Chem.Fabrik 7,380 ( 1934 ).  
 H. Berger, Chem.Fabrik 10,396 ( 1935 ).

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass sie gestattet, noch sehr kleine Mengen Chlor ( bis etwa 0,03 mg ) mit  $\frac{n}{100} \text{ Hg}_2 (\text{NO}_3)_2$  - Lösung bei scharfem Farbumschlag genau zu bestimmen. Wir haben die Methode auf ihre Brauchbarkeit untersucht und sie für die speziellen Bedürfnisse unseres Betriebes etwas abgeändert. Vor allem erschien es uns wichtig, ihre Anwendbarkeit auf die Bestimmung der im Motorenmethan noch vorhandenen kleinen Chlormengen zu prüfen, worüber demnächst berichtet werden wird.

Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf die Nachprüfung der Methode an Hand chemisch reiner Salze, sowie auf die Untersuchung einiger Betriebsprodukte. In diesem Zusammenhang musste auf Einzelheiten der Analysenvorschrift verzichtet werden, da diese an anderer Stelle wiedergegeben werden.

Im allgemeinen sind die nach dieser Methode erhaltenen Werte etwas höher als nach der oben angeführten argentometrischen Bestimmung nach Volhard. Die nachfolgenden Bestimmungen wurden mit einer  $\frac{n}{100}$  - Mercurinitratlösung ausgeführt, die mit Diphenylcarbazon gegen eine  $\frac{n}{100}$  - Lösung von chemisch reinem Natriumchlorid eingestellt worden war.

1. Untersuchung chemisch reiner Chloride.

Die Reinheit dieser im Handel in genügender Reinheit erhältlichen Salze wurde z.T. noch auf anderem Wege ermittelt.

a) Kaliumchlorid, K Cl. ( 74,553 ).

Angewandt: 0,7455 g in 1 Liter ( 0,01 n-Lösung ).

Angew. K Cl	Verbr. Hg ( NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Geft.Cl	Ber. Cl
5,37 cm <sup>3</sup>	5,38	47,65 %	
5,27	5,30	47,83	
6,70	6,71	47,63	
4,36	4,39	47,89	
9,76	9,74	47,46	
	Mittel:	47,69%	47,56%

73

b) Bariumchlorid, Ba Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O ( 244,31).

Prüfung: Gef. 36,31 % Ba      Ber. 36,31% Ba.  
          14,76 % H<sub>2</sub>O            14,75% H<sub>2</sub>O  
          14,80 % H<sub>2</sub>O

Angewandt: 1,2216 g in 1 Liter ( 0,01 n-Lösung).

Angew. BaCl <sub>2</sub>	Verbr. Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Gef. Cl.	Ber. Cl.
7,41 cm <sup>3</sup>	7,40 cm <sup>3</sup>	28,99 %	
8,64	8,62	28,96	
5,90	5,94	29,22	
4,88	4,90	29,14	
5,29	5,30	29,08	
Mittel:		29,08%	29,03%

Strontiumchlorid, Sr Cl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, ( 266,64).

Prüfung: Gef. 32,89 % Sr      Ber. 32,86 % Sr  
          40,41 % H<sub>2</sub>O            40,54 % H<sub>2</sub>O  
          40,42 % H<sub>2</sub>O

Angewandt: 1,0166 g in 1 Liter ( 0,007452 n - Lösung).

Angew. Sr Cl <sub>2</sub>	Verbr. Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Gef. Cl.	Ber. Cl.
5,63 cm <sup>3</sup>	4,30 cm <sup>3</sup>	26,64%	
5,97	4,55	26,58	
5,52	4,21	26,60	
5,70	4,34	26,56	
6,80	5,19	26,62	
4,30	3,27	26,52	
Mittel:		26,59%	26,65%

d. Manganchlorür, Mn Cl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, ( 197,91).

Prüfung: Gef. 36,50% H<sub>2</sub>O      Ber. 36,41% H<sub>2</sub>O

Angewandt: 0,9895 g in 1 Liter ( 0,01 n-Lösung ).

Angew. Mn Cl <sub>2</sub>	Verbr. Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Gef. Cl.	Ber. Cl.
5,70 cm <sup>3</sup>	5,72 cm <sup>3</sup>	35,96%	
5,40	5,40	35,83	
5,95	5,91	35,59	
8,60	8,55	35,62	
6,55	6,53	35,72	
6,29	6,28	35,78	
Mittel:		35,75%	35,83%



74

2. Untersuchung einiger Betriebsprodukte.

a) Natronsalpeter.

Herkunft	Angewandt Verdünnung	g. Salz	Verbr. $\frac{n}{100} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Gef. Cl Mercurim. argen- t- metr. n. Vol- hard.
RCH, Herbst 1931	200g/1000/ 25cm <sup>3</sup>	5	4,44 cm <sup>3</sup> 4,43	0,032% 0,031
	200g/1000/ 500cm <sup>3</sup>	100		0,012% 0,011
RCH, Sommer 1932	20g/100/ 25cm <sup>3</sup>	5	13,57 13,69	0,096 0,097
	20g/100/ 100cm <sup>3</sup>	2	5,55	0,098
Gew. Viktor, Rauxel: Janu- ar 1938	100g/500/ 50cm <sup>3</sup>	3,1545	13,62	0,153
		2,5143	10,73	0,151
		3,7949	16,23	0,152
		10		0,149

b) Ammonnitrat.

Da Ammonsalze die Reaktion stören, wurde die wässrige Lösung des Salzes entweder mit einer gemessenen Menge 2n-KOH oder unter Zusatz einer bekannten Menge wasserfr. Soda gekocht und eingeeengt. Die in diesen Reagenzien enthaltenen Chlormengen wurden vorher ermittelt und berücksichtigt. Zu diesem Zweck wurde zunächst chemisch reine, chlorfreie Salpetersäure ( durch Destillation von  $\text{KNO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) hergestellt und mit dieser eine bestimmte Menge Soda bzw. 2 n - KOH neutralisiert. Wir fanden für Soda ( trocken, p.a., Merck ) Cl = 0,00088%

Kalium-hydroxyd ( reinst, p.a., Merck ) Cl = 0,0048%.

Andere Sorten Alkalien ( selbst NaOH aus Natrium, Merck )

75

enthielten noch mehr Chlor.

In diesem Zusammenhange verglichen wir die Ergebnisse nach der neuen Methode mit denen, die wir auf Grund einer kurzlich von der A.G.Bitterfeld ubermittelten Methode erhielten, nach der der Chlorgehalt im Ammonsalpeter nach der Starke der beim Versetzen mit Silbernitrat auftretenden Trubung von AgCl bestimmt wird. Wir fanden lediglich gute Ubereinstimmung, wobei aber zu bemerken ist, dass die I.G.-Methode weniger zuverlassig erscheint.

Herkunft	Gef. % Cl Mercurimetr.	Gef. % Cl I.G.Methode	Gef. % Cl Argentometr.
RCH-Salpeter, Januar 1938.	0,0005	0,0006	
I.G.Bitterfeld, Juni 1937	0,0012 0,0015	0,0010	
RCH-Salpeter, Mai 1935	0,0064 0,0075	0,0048	
RCH-Salpeter, 19.2. 1934 Probe 1	0,015	0,0074	0,007
" 3	0,012	0,007	0,01
" 4	0,059	0,051	0,1

Chemisch reines Ammonnitrat ( p.a.Merck ) erwies sich als praktisch chlorfrei.

c) Salpetersaure.

Chemisch reine Salpetersaure erwies sich ebenso wie Salpetersaure von der neuen Bamag-Anlage als praktisch chlorfrei. Bei der Analyse ist zu beachten, dass der storende Nitrogehalt der Saure durch Verkochen mit etwas Perhydrol vorher beseitigt werden muss.

Herkunft	Angewandt	Verbr. $\frac{n}{100} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Gef. Cl Mg/l	
Lagerbeh. 1+2 (Alte Anlage)	21,2 cm <sup>3</sup>	0,16 cm <sup>3</sup>	2,7	Probe v. 1.2.38
Turmkammer 4 (Alte Anlage)	11,2 cm <sup>3</sup>	5,92 cm <sup>3</sup>	187,5	"

d) Technische Soda.

Man lost 20 g Soda in chemisch reinem, chlorfreiem

76

Wasser und verdünnt im 500 cm<sup>3</sup>-Messkolben bis zur Marke. Je 25 cm<sup>3</sup> dieser Lösung ( = 1 g Soda ) werden nach dem Vertreiben der Kohlensäure mittels Salpetersäure titriert.

Bezeichnung.	Angewandt	Verbr. cm <sup>3</sup> $\frac{n}{100} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Gef.		Gef. Argentomet.	
			% Cl	% NaCl	% Cl	% NaCl
Wg. 5615 10.2. 1938	1 g Soda	9,36	6,532	8,547	6,28	8,46
Wg 2268 11.2.	"	6,65	0,236	0,389	0,20	0,33

e) Ammoniakwasser.

Man kocht je 50 cm<sup>3</sup> des Wassers bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und titriert.

Bezeichnung	Angew.	Verbr. cm <sup>3</sup> $\frac{n}{100} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Gef. Cl mg/l
Wg. 537 856 Köln 14.2.38.	"	0,12	0,85
Wg. 538 882 Köln 15.2.38.	"	0,17	1,21
10 Ballons chem. reines NH <sub>3</sub> Wasser für Krupp 15.2.38.	"	0,03	sofort. Umschlag

f) Einige Wasserproben aus dem Betrieb.

Herkunft:	Datum	Angew. cm <sup>3</sup>	Verbr. $\frac{n}{100} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Gef. Cl mg/l
1. Dampfkondensat ( Labor )	20.1.	10	0,02 cm <sup>3</sup>	} 0, sofortiger Umschlag
	28.1.	25	0,03	
2. Kondensat Heizungsanlage ( Labor )	20.1.	25	0,04	} 18,8
	ds. ds. ( undl. )	15.1.	10	
3. Kondensat Verd. Anlage Kraftwerk	20.1.	25	0,03	} 0, sofortiger Umschlag
	25.1.	25	0,03	
4. Kondensat Katorfabrik	20.1.	25	0,03	}
	25.1.	25	0,04	

177

Herkunft:	Datum	Angew. cr	Verb. $\frac{n}{100} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Gef. Cl = g/l
5. Turbinenkondensat	20.1.	25	0,05	0,7
	25.1.	25	0,06	0,9
6. Contralkondensat	20.1.	25	0,28	3,9
	25.1.	25	0,08	1,1
7. Leitungswasser (Rührwasser)	7.1.	25	4,03	57,2
	9.1.	25	4,03	57,2
	20.1.	25	3,18	45,1
8. Rührwasser (Kraftwerk)	20.1.	25	3,08	43,7
	25.1.	25	2,60	36,9
9. Permutitanlage (Säurebetrieb)				
Rührwasser (Rühr)	20.1.	25	3,25	46,1
Weichwasser	25.1.	25	2,83	40,1
	20.1.	25	3,53	50,1
	25.1.	25	2,77	39,3
10. Gradierank Säurebetrieb Katorfabr.	20.1.	25	11,73	166,4
	25.1.	25	10,20	144,7
	20.1.	25	3,01	42,7
	25.1.	25	2,90	41,1
11. Brunnen 1 a	20.1.	25	7,92	112,4
	25.1.	25	7,87	111,6
12. Zentralkühlwasser-Kreislauf	20.1.	25	11,25	159,5
	25.1.	25	10,94	155,2
13. Gereinigtes Kessel speisewasser	20.1.	25	7,28	103,3
	25.1.	25	6,85	97,2
14. Kesselwasser K. 2	20.1.	25/250/25	3,18	451,0
" K. 5	20.1.	"	3,19	452,4
15. Kompr. Haus: Dampfkondens. für chem. reines NH <sub>3</sub> -Wasser	25.1.	25	0,02	0
Chem. reines NH <sub>3</sub> -Wasser	25.1.	25	0,05	Spuren (< 1 mg/l)

Mann kann also im Wasser direkt noch Mengen bis zu etwa 0,8 mg/l ( d.h. 8 · 10<sup>-5</sup> ) ohne Schwierigkeiten bestimmen. Bei noch kleineren Gehalten muss zuvor eine Anreicherung des Chlors durch Abdampfen erfolgen.

gez. Dr. Tramm

gez. Dr. Henke-Stark