

Lösung dann bis zur Trockne verdampft und schließlich in einer zweiten Titration das gebildete Bisulfat bestimmt, welches der Menge der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure entspricht.

### Ausführung der Bestimmung.

#### Geräte:

**Das Perlenrohr:** Das Perlenrohr war in seiner ursprünglichen Form mit Porzellanperlen gefüllt. Diese erwiesen sich jedoch als porös und wurden später durch Glasperlen ersetzt. Da aber Glasperlen aus minderwertigem Glas bestehen, werden jetzt nach Angabe PREGL's Verbrennungsröhren aus Supremaxglas hergestellt, welche an Stelle der Perlen eine Spirale aus Jenaer Geräteglasten enthalten. Diese ist gegen Einfluß der Säuren sehr beständig und hat den Vorteil, daß beim Drehen des mit Flüssigkeit gefüllten Rohres Gasblasen sofort längs der Spirale an die Oberfläche laufen, wodurch die quantitative Ausspülung des Rohres erleichtert wird.

**Quarzschale:** Für die Versuche wurde eine Schale aus dünnwandigem, geblasenem Milchquarz mit einem Durchmesser von 11 cm und einer Tiefe von 5 cm verwendet. Andere Schalen sind für diese Zwecke unbrauchbar, da sie von den konzentrierten Säuren zu stark angegriffen werden.

**Büretten:** Zur Titration wurden die gewöhnlichen Mikrobüretten mit einem Fassungsraum von 10 ccm und einer Einteilung auf 0,05 ccm verwendet. Zum Nachfüllen bedient man sich zweckmäßig einer Pipette.

**Perhydrol:** Es wurde säurefreies Perhydrol der Firma Merk verwendet. Um das lästige Aufschnitten und Zuschmelzen des Paraffinverschlusses (wobei leicht kleine Paraffinteilchen in die Flüssigkeit fallen können) zu vermeiden, wurden nach dem ersten Öffnen der Flasche die beiden Kanäle mit einer heißen Stricknadel glatt gemacht und dann mit kleinen Korkstopfen (paraffingetränkt), wie sie bei der Mikromethoxylbestimmung Verwendung finden, zugestopft.

#### Normallösungen:

Die Titrationsen wurden mit  $n/45$ -Lösungen durchgeführt, da die bei den Analysen zu titrierenden Säuremengen durchschnittlich 2 bis 7 ccm  $n/45$ -Lauge entsprechen, somit mit einem Büretten-

inhalt immer das Auslangen gefunden wird. Als Indikator wurde Methylrot verwendet.

Sehr wesentlich ist die genaueste Stellung des Faktors der Lauge. Die Lauge und die Schwefelsäure wurde nach dem PREGLschen Nährungsverfahren<sup>4)</sup> zunächst annähernd auf  $n/45$  gebracht. Um nun den Faktor der Lauge genau zu bestimmen, kann man entweder auf einer Makrowaage eine Einwage reiner Soda vornehmen, diese in einem Liter Wasser auflösen und die Lösung als Ur-titer für die Säure verwenden oder man macht mehrere Einwagen von Soda auf der Mikrowaage (3 bis 6 mg), titriert diese und benützt den so erhaltenen Faktor der Säure zur Stellung der Lauge. In beiden Fällen können kleine Fehler unterlaufen. Das Abwiegen einer kleinen Sodamenge auf der Makrowaage, Auflösen der Soda in 1 l Wasser und nachherige Entnahme einiger Kubikzentimeter zur Titration gibt für mikroanalytische Zwecke keine vollkommene Garantie der Genauigkeit des Titors. Die Einwagen kleiner Sodamengen auf der Mikrowaage im geschlossenen Rohr sind noch ungenauer, da hier die Wasseranziehung der Soda deutlich merkbar ist und man bei jeder Entarretierung der Waage eine andere Schwingung abliest. Außerdem hat man in beiden Fällen die zweifache Titration, erst Säure gegen Soda, dann Lauge gegen Säure.

Es wurde daher der mit Sodalösung als Ur-titer ermittelte Faktor überprüft, und zwar in der Weise, daß reinstes Sulfonal, genauestens auf der Mikrowaage gewogen, im Perlenrohr verbrannt und die entstandene Schwefelsäure als Titer für die Lauge benützt wurde. Die so ermittelten Faktoren für die  $n/45$ -Lauge stimmen untereinander gut überein, zeigen dagegen doch eine kleine Abweichung gegenüber den mittels Soda erhaltenen. Bei Berechnung der Analysenresultate der Schwefelbestimmungen hat sich gezeigt, daß die mit dem korrigierten Faktor berechneten Werte den theoretischen Werten näher kommen als bei Verwendung der ursprünglichen, auf Grund der Sodatitration ermittelten Faktoren. Diese Überprüfung des Faktors ist sonach empfehlenswert.

### Experimentelle Durchführung der Bestimmung.

Für die Analyse wählt man zweckmäßig eine Einwage von 4 bis 7 mg. Bei kleineren Einwagen macht sich infolge der geringen

<sup>4)</sup> „Das Nährungsverfahren“ bei Bereitung von Normallösungen, Zeitschr. für analyt. Chem. 67 (1925).