

**Zeitschrift:** Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern  
**Herausgeber:** Naturforschende Gesellschaft Bern  
**Band:** - (1855)  
**Heft:** 331-333

**Artikel:** Über quantitative Bestimmung der Schwefelsäure  
**Autor:** Brunner, C.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-318444>

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 23.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

Somit darf wohl behauptet werden, dass die dem Ammoniak so nahe stehenden Alkaloide Methylamin und Aethylamin zwar wohl auch dem Thialdin homologe, jedoch nicht krystallisirbare Basen liefern, deren Salzen (ich versuchte auch andere Säuren als Salzsäure) diese Fähigkeit ebenfalls abgeht. Es zeigt dies recht augenfällig, wie grosse Abweichungen homologe, sich nahe stehende Substanzen doch in ihren Verbindungen darbieten können.

Eine Wiederaufnahme dieser unglaublich mühsamen und zeitraubenden Versuche, die auch bei der Arbeit im Grossen ausserordentlich wenig Material liefern, ist mir leider gegenwärtig versagt, so sehr wünschbar es auch wäre, irgend eine gut charakterisirte krystallisirte Verbindung dieser interessanten Basen zu bereiten und deren Zusammensetzung analytisch zu verificiren.

Der Zweck dieser Notiz wäre daher erreicht, wenn ein glücklicherer Forscher sich zur Fortsetzung dieser Untersuchung entschlösse.

---

### C. Brunner, über quantitative Bestimmung der Schwefelsäure.

(Vorgetragen den 6. Januar 1854.)

Eine der am häufigsten vorkommenden Arbeiten in der chemischen Analyse ist wohl die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure. Abgesehen von dem Umstande, dass diese Säure in so vielen Kunst- und Naturprodukten vorkommt, beruht, wie man hinlänglich weiss, auf ihrer Bestimmung fast ausschliesslich diejenige des Schwefels, die selten nach andern Methoden ausgeführt wird, als durch Ueberführen dieses Körpers durch oxydirende Substanzen in Schwefelsäure und nachherige Bestimmung dieser letztern. In der fast absoluten Unauflöslichkeit des

(Bern. Mitth. Jenner 1854.)

\*

schwefelsauren Baryts besitzen wir ein Mittel zu dieser Bestimmung, welches, mit den bekannten Vorsichtsmass-regeln angewandt, zu den genauesten Scheidungsmethoden, die wir überhaupt besitzen, gezählt werden darf.

So sicher nun dieses Verfahren ist, so ist dasselbe gleichwohl mit einem Uebelstande verbunden, der gewiss jeden praktischen Chemiker öfter behindert hat und, wie es scheint, bis jetzt nicht beseitigt werden konnte. Man weiss nämlich, dass sich der Niederschlag, der nach Zusetzen eines Barytsalzes entsteht, erst nach längerer Zeit gehörig niedersetzt und selbst dann zuweilen, wenn die Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat, beim Aufgießen auf das Filter theilweise durch dasselbe hindurchdringt, so dass die Filtration von Neuem angehoben werden muss. Es sind zwar gegen diesen Uebelstand verschiedene Mittel in Vorschlag gebracht worden. Einige empfehlen, der Flüssigkeit gewisse Säuren zuzusetzen; Andere, wie z. B. Gay-Lussac \*) (bei der Analyse des Schiesspulvers), empfehlen einen Zusatz von Salmiak: in vielen Fällen wird Erwärmung angerathen. Alle diese Mittel helfen bisweilen, allein sehr oft auch nicht, und man sieht sich am Ende immer noch genötigt, zu der ursprünglichen Methode, wie sie z. B. von Rose (analytische Chemie II. 20) beschrieben wurde, zurückzukehren.

Auf folgende Weise wird man, wie ich glaube, in den meisten Fällen viel schneller zum Ziele gelangen.

Man versetzt die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit einer zur Fällung der Säure hinreichenden Menge von Chlorbariumlösung, fügt hierauf noch einen guten Ueberschuss dieser letztern hinzu, und hierauf eine zur Fällung dieses Ueberschusses nicht hinreichende Menge von koh-

---

\*) Annales de Chimie et de Physique, XVI. 434.

lensaurem Kali oder Natron. Um diese ungefähr zu treffen, ist es bequem, sich titrirter Lösungen zu bedienen und von dcrjenigen des kohlensauren Alkalis beiläufig halb so viel zuzusetzen, als die überschüssig zugesetzte Chlorbariumlösung zu ihrer Fällung erfordern würde. Die Flüssigkeit wird nun mit dem befindlichen, aus schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlage einige Minuten lang gekocht und auf das Filter gegeben. Sie wird sogleich vollkommen klar durchfliessen. Der Niederschlag wird noch einmal mit heissem Wasser nachgespült (ein gänzliches Auswaschen ist unnöthig). Hierauf sticht man das Filter durch, spült den Niederschlag mit der Spritzflasche in ein Kochglas, gibt das aus dem Trichter genommene und zusammengewickelte Filter mit hinein und kocht mit einem Zusatz von Salzsäure während 5 Minuten. Hierauf wird Alles auf ein neues Filter gegeben und auf gewöhnliche Art mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Auswaschwassers nicht mehr mit Silberauflösung reagirt. Nach dem Trocknen und Glühen des Niederschlages hat man von seinem Gewichte dasjenige der Asche beider Filter abzuziehen. Um die Richtigkeit dieser Methode zu prüfen, wurde eine Reihe von Versuchen mit Gegenversuchen nach der ältern Methode gemacht. Sie gaben bei 0,5—0,6 gr. des Niederschlages Differenzen, die 0,001 selten überstiegen.

Da die ganze Operation (wie natürlich mit Ausnahme des Trocknens des Niederschlages) höchstens eine halbe Stunde erfordert, so wird man gewiss bei ihrer Anwendung eine bedeutende Zeitsparniss finden.

Das hier in Anwendung gebrachte Prinzip, das Abscheiden eines sich schwer senkenden Niederschlages durch einen nachträglich hervorgebrachten, welcher von erstrem durch eine zweite Operation wieder getrennt werden

kann, wird ohne Zweifel noch in andern Fällen Anwendung gestatten. Es ist klar, dass hierüber keine allgemeine Vorschrift gegeben werden kann, und dass die Wahl der anzuwendenden Mittel durch die Umstände bedingt wird.

### Bestimmung der Schwefelsäure durch Massanalyse.

Ein noch grösseres Hinderniss für die massanalytische Bestimmung der Schwefelsäure bildet die oben berührte Eigenschaft des schwefelsauren Baryts. Es ist, wie man weiss, ganz unmöglich, durch direktes Zugießen einer Rarylösung den Punkt zu treffen, da die Schwefelsäure gefällt wäre. Man sieht sich daher bei diesen Bestimmungen auf indirekte Methoden angewiesen. Wir besitzen deren bereits mehrere von Fresenius, Schwarz und Mohr. Die folgende dürfte ungefähr in die gleiche Kategorie gehören.

Wir nehmen an, es sei die Menge von Schwefelsäure in einem neutralen alkalischen Salze zu bestimmen.

Man setzt zu der Flüssigkeit eine Lösung von Barythydrat im Ueberschuss. Alsdann lässt man einen Strom kohlensaures Gas hindurchgehen, wodurch der überschüssig zugesetzte Baryt grösstentheils als kohlensaurer Baryt gefällt wird, ein kleiner Anteil als doppelt kohlensaurer aufgelöst bleibt. Nun wird filtrirt und der Niederschlag kalt \*) ausgewaschen. Die Flüssigkeit wird nun gekocht, um den aufgelösten doppelt kohlensauren Baryt zu zersetzen, nach einigem Abkühlen wieder durch das vorige Filter gegossen und dieses ausgewaschen. Die nunmehr

---

\*) Dass man bei dieser Methode die Anwendung von Wärme vermeiden muss, hat seinen Grund in dem Umstande, dass in höherer Temperatur der schwefelsaure Baryt von kohlensauren Alkalien zersetzt wird.

durchgehende Flüssigkeit enthält jetzt das Alkali der ursprünglichen Lösung als kohlensaures Salz. Seine Menge wird durch die bekannte Titrilmethode mittelst Sättigung bestimmt. Die im Salze ursprünglich enthaltene Menge von Schwefelsäure wird der zur Sättigung verbrauchten Säure proportional sein.

Die allgemein übliche Sättigungsmethode beruht bekanntlich auf der Anwendung der Lakmustinktur. So genügend dieselbe für technische Zwecke ist, so gibt sie doch, wenn genauere Bestimmungen gewünscht werden, ziemlich unsichere Resultate. Es ist dieses besonders der Fall, wenn man mit kohlensauren Alkalien zu thun hat. Die bei der Sättigung freiwerdende Kohlensäure bildet mit dem noch übriggebliebenen kohlensauren Alkali ein doppelt kohlensaures Salz, welches saure Reaktion hat und erst durch anhaltendes Kochen sein zweites Säureäquivalent abgibt. Hat man daher beim Zusetzen der Säure anscheinend die Sättigung erreicht, so färbt sich die bereits roth gewordene Flüssigkeit beim Kochen wieder vollkommen blau. Erst durch wiederholtes Zusetzen von Säure und nochmaliges Kochen lässt sich endlich annähernd der wahre Sättigungspunkt erreichen.

Man hat zwar, um diese Schwierigkeit zu beseitigen, angerathen, die Flüssigkeit mit Säure zu übersättigen und nach Entfernen der Kohlensäure durch Kochen sie mit Aetzkali zurückzutitiren. Allein selbst dieses Auskunftsmittel, abgesehen davon, dass durch jede Vermehrung der Operationen die Fehlerquellen vermehrt werden, reicht in Bezug auf die Bestimmung des Sättigungspunktes selten ganz aus.

Ich bediene mich hiezu folgender Methode, die sowohl für kohlensaurer als ätzende Alkalien anwendbar ist.

Man fügt zu der alkalischen Flüssigkeit ein Minimum

Eisenoxydhydrat nebst einem Tropfen einer gewöhnlichen Cyaneisenkaliumlösung, sättigt sie nun mit einer titrirten verdünnten Salzsäure. Sowie der Sättigungspunkt erreicht ist, bewirkt ein einziger Tropfen Salzsäure, der mehr hinzugefügt wird, nach kurzer Zeit eine blaue Färbung der Flüssigkeit. Die Wirkung ist leicht begreiflich. So lange noch reines oder kohlensaures Alkali vorhanden ist, wird die Säure auf dessen Sättigung verwendet. Ist keines mehr da, so löst sie Eisenoxyd auf, welches sogleich vom Cyankalium angezeigt wird.

So einfach das Verfahren ist, so müssen dabei doch gewisse Umstände beobachtet werden.

Das Eisenoxydhydrat stellt man sich dar durch Fällen von Eisenchlorid mit ätzendem Kali oder Ammoniak und vollständiges Auswaschen des Niederschlages. Man kann es in Wasser eingerührt zum Gebrauche aufbewahren. Bei der Anwendung setze man der Flüssigkeit nur ein (unwägbares) Minimum desselben zu, d. h. nur so viel, als an einem  $\frac{1}{2}$  Zoll tief in die das aufgeschlämme Hydrat enthaltende Flasche eingetauchten Glasstäbchen hängen bleibt.

Um vor der Anwendung das Verfahren einzuüben, bringe man in ein helles Glas zu ungefähr 50 C. C. Wasser diese Menge Eisenoxydhydrat, hierauf einen Tropfen Cyaneisenkaliumlösung. Alsdann setze man einen Tropfen verdünnte Salzsäure, welche in 50 C. C. 0,455 gramm. HCl. enthält, hinzu. Nach 2—3 Minuten wird man eine leichte Bläbung der Flüssigkeit wahrnehmen, nach 4—5 Minuten wird die Färbung ganz deutlich sein. Da die Reaktion, wenn diese Genauigkeit erreicht werden soll, eine solche Zeitdauer erfordert, so ist zu empfehlen, in jedem speziellen Fall die zu titrirende Flüssigkeit auf ein genau bekanntes Volumen zu bringen und alsdann mit ge-

messenen Bruchtheilen desselben mehrere Proben zu machen. Die erste wird so angestellt, dass man die Sättigung in etwas überschreitet; bei der zweiten hat man schon einen Anhaltspunkt, um ihr ganz nahe zu kommen: die dritte Probe wird nun leicht die genaue Zahl angeben.

Noch ist zu bemerken, dass vielleicht in einzelnen Fällen andere Säuren zur Sättigung Anwendung finden könnten. Salzsäure gab mir jedoch die genauesten Resultate.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, eine kleine Verbesserung des Titrirapparates anzurathen. Man weiss; dass, wie bei der Waage die Genauigkeit der Gewichte die Zuverlässigkeit des Resultates bedingt, bei der Massanalyse die genaue Messung des Volumens das Wesentliche ist. Dieser Messung stehen nun zwei Umstände hindernd entgegen, nämlich das Anhaften der Flüssigkeit an der innern Wandung der Titriröhre und die concave Oberfläche, welche eine wässerige Flüssigkeit in derselben annimmt, welcher Umstand das genaue Ablesen der Theilung erschwert.

In vielen Fällen kann beiden Nachtheilen dadurch vorgebeugt werden, dass man die Titriröhren inwendig mit einem sehr geringen Wachsüberzuge versieht. Es braucht derselbe nur so unmerklich zu sein, dass von fühlbarer Verkleinerung des Raumes nicht die Rede sein kann. Um die Röhren mit dieser Bekleidung zu versehen, verfährt man folgendermassen:

Man lässt eine kleine Menge einer geschmolzenen Mischung von 2 weissem Wachs, 1 Mastix und  $\frac{1}{2}$  Terpentin durch Erwärmung in der ganzen Länge der Röhre herunterfliessen; steckt nun einen mit Fliesspapier umwickelten Stab hinein und wischt unter fortwährendem

Drehen der in ihrer ganzen Länge erwärmten Röhre so viel der Mischung wieder heraus, als öfter erneuertes Papier, womit der Stab umwickelt wird, überhaupt wegnehmen kann. Man wird finden, dass die äusserst geringe Menge, die zuletzt darin haften bleibt, hinreicht, um die Adhäsion einer wässerigen Lösung fast gänzlich aufzuheben. In einer auf diese Art zubereiteten Röhre bildet eine wässerige Flüssigkeit eine vollkommen horizontale und scharf zu bestimmende Oberfläche. Es gewährt dieses auch den Vortheil, engere Röhren, als man bisher gebrauchte, anzuwenden, z. B. solche von 9 Millim. innerem Durchmesser, wodurch die Gradeintheilungen an Genauigkeit gewinnen.

Diese Bekleidung ist leider nicht in allen Fällen anwendbar, z. B. nicht bei ätzenden und kohlensauren Alkalien. Selbst einige Salze scheinen mit der Länge der Zeit den Ueberzug anzugreifen. Es ist jedoch eben so leicht, ihn bisweilen zu erneuern.

---

### **Verzeichniss der für die Bibliothek der Schweiz. Naturf. Gesellschaft eingegangenen Geschenke.**

*Von Herrn Professor Wolf in Bern :*

1. Kulik, Lehrbuch der höhern Analysis. 2 Bände. Prag 1843.
  2. Schweizer, über den im August 1847 in Moskau entdeckten Kometen. Moskau 1848;
  3. Gautier, Notice sur la vie et les écrits de J. G. Horner, astronome de Zurich. 1835. 8°.
  4. Bernoulli, Jak., Neu erfundene Anleitung Wie man den Lauf der Comet- od. Schwanzsternen in gewisse grundmässige Gesetze einrichten könne. Basel 1681. 4°.
  5. Pestalozzi, H., über die Höhenänderungen des Zürchersee's. 4°.
-