

Ueber die quantitative Bestimmung geringer Mengen von Kalk.

Von

Dr. Martin Krüger.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)
(Der Redaction zugegangen am 20. Februar 1892.)

Die im Folgenden beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung von Kalk ist nicht neu; die angeführten Versuche sollen nur zeigen, dass die bekannte Hempel'sche Methode¹⁾, den Kalk durch Titration der an ihn gebundenen Oxalsäure mittels Permanganatlösungen zu bestimmen, auch bei geringen Mengen von Kalk gute und brauchbare Resultate liefert. Meistens handelt es sich um die Bestimmung so grosser Mengen von Kalk, für welche die Brauchbarkeit der Hempel'schen Methode schon erwiesen ist; doch kommen gewiss und besonders in der physiologischen Chemie zahlreiche Fälle vor, wo man genöthigt ist, die Bestimmung geringer Kalkmengen auszuführen.

Alsdann dürfte die Kenntniss der unten angegebenen Versuche vielleicht von einigem Nutzen sein. Angewendet wurde die Methode zuerst bei der Untersuchung menschlichen Speichels auf seinen Kalkgehalt, welche Dr. Lepkowski²⁾ mit meiner Unterstützung ausführte.

Die titrimetrische Methode der Kalkbestimmung hat, wie die meisten Titrimethoden, vor der gewichtsanalytischen den Vorzug leichter und schnellerer Ausführbarkeit, namentlich bei Reihenuntersuchungen, und gibt selbst in den Händen eines ungeübten Chemikers gute Resultate.

Zu den Versuchen wurden die folgenden Lösungen angewendet:

1. Eine Lösung von Calciumchlorid (entsprech. 0,995 mgr. CaCO_3 in einem ccm.).

¹⁾ Fresenius, Quantitative Analyse, I, S. 238.

²⁾ Eine kurze Mittheilung der Untersuchung erscheint in dieser Zeitschrift.

2. $\frac{1}{50}$ -N.-Oxalsäure (1,26 gr. wasserhaltige Oxalsäure in einem Liter).

3. Kaliumpermanganatlösung.

1 cbcm. CaCl_2 -Lösung = 1 cbcm. Oxalsäure = 1,06 cbcm.

Chamäleonlösung;

1 cbcm. Chamäleonlösung = 0,945 mgr. CaCO_3 .

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Bestimmte Mengen (1—3 cbcm.) der Calciumchloridlösung wurden auf etwa 20 cbcm. verdünnt, mit Ammoniak, dann mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wurden wenige Tropfen einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammonoxalat hinzugesetzt, die Flüssigkeit noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und 24 Stunden stehen gelassen. Die Fällung des Kalkes muss in der Wärme vorgenommen werden; anderenfalls zeigt der oxalsaure Kalk selbst nach mehrmaligem Filtriren der Flüssigkeit die Eigenschaft, durch das Filter zu gehen. Der krystalinische Niederschlag von Calciumoxalat wurde nach der angegebenen Zeit auf ein kleines Filter gebracht und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. War die Fällung in der angegebenen Weise ausgeführt, so waren Filtrat und Waschwasser vollkommen klar. Zum Sammeln der Niederschläge bediente ich mich der Filter von Schleicher und Schüll No. 589, Durchmesser $5\frac{1}{2}$ cm., mit einem Aschengehalte von 0,04 mgr. Darauf wurde der Niederschlag auf dem Filter mit heisser verd. Schwefelsäure (5 cbcm. conc. ausgekochte Schwefelsäure auf 100 cbcm. Wasser) in Lösung gebracht und das Filter 5—6 mal mit wenig von derselben Flüssigkeit ausgewaschen, so dass das Filtrat im Ganzen 25—30 cbcm. betrug. Diese Flüssigkeit wurde direct mit Chamäleon titirt, bis eben eine röthliche Färbung entstand. Wenn die ersten Tropfen der Permanganatlösung entfärbt sind, tritt die Reduction der übrigen selbst durch so stark verd. Oxalsäurelösungen, wie sie hier vorhanden waren, so schnell ein, dass man keinen Augenblick im Zweifel ist, wann das Ende der Titration erreicht ist. Man sieht die wenig intensive Färbung der Flüssigkeit am besten, wenn man das die Lösung enthaltende

Becherglas auf ein Blatt weissen Papiers stellt und die Flüssigkeit von oben betrachtet.

Angewendet wurden Büretten, welche in $\frac{1}{10}$ cbcm. getheilt waren. Es gelingt bei einiger Uebung leicht, noch Theile von $\frac{1}{10}$ cbcm. ziemlich genau abzuschätzen. $\frac{1}{100}$ cbcm. KMnO_4 mehr oder weniger verbraucht, macht schon bei 1 cbcm. CaCl_2 -Lösung einen Fehler von 1% CaCO_3 aus. Da bei den einzelnen Titrationen der Ueberschuss an Chamäleon über die zur Erzeugung der rothen Farbe eben nöthige Menge natürlich verschieden ist, so kommt es vor Allem darauf an, diesen Ueberschuss möglichst constant zu machen. Dies geschah in der Weise, dass nach Hinzufügung von Chamäleon bis zur ersten Rothfärbung abwechselnd je 1 cbcm. $\frac{1}{50}$ -N.-Oxalsäure und dann wiederum Chamäleon bis zur Rothfärbung hinzugesetzt wurde. Geschah ein solcher Zusatz von 1 cbcm. Oxalsäure dreimal, so ergeben sich nach Abrechnung der für die hinzugefügte Oxalsäure berechneten Menge Chamäleon (1 cbcm. Oxalsäure = 1,06 cbcm. Chamäleon) für die zu bestimmende Oxalsäure vier Werthe (der ursprünglich erhaltene Werth mit einbegriffen), welche nur um wenige Hundertstel cbcm. differiren und deren Mittel in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Ein Beispiel möge das Gesagte erläutern:

Bei Titrirung der unbekanntten Menge Oxalsäure in der schwefelsauren Lösung waren verbraucht 2,08 cbcm. Chamäleon.

Nach Zusatz von 1 cbcm. $\frac{1}{50}$ -N.-Oxals. 3,12 Chamäleon,
 nach weiterem Zusatz von 1 cbcm. Oxals. 4,19 »
 » » » » 1 » » 5,24 »

Die für die gesuchte Menge Oxalsäure verbrauchten cbcm. Chamäleon sind demnach:

1) 2,08; 2) $3,12 - 1,06 = 2,06$; 3) $4,19 - 2 \cdot 1,06 = 2,07$;
 4) $5,24 - 3 \cdot 1,06 = 2,06$; im Mittel = 2,07 cbcm.

Um sicher zu sein, dass alle Oxalsäure aus dem Filter entfernt war, wurde dasselbe noch einmal mit der verd. Schwefelsäure ausgewaschen und das Filtrat nach Zusatz von 1 cbcm. $\frac{1}{50}$ -N.-Oxalsäure mit Chamäleon titirt. Die verbrauchte Menge

Kaliumpermanganat wurde in der oben angegebenen Weise controllirt. Es ergab sich jedoch, dass in den meisten Fällen die Oxalsäure schon beim ersten Auswaschen mit Schwefelsäure vollkommen entfernt war. Differenzen bis 0,03 cbcm. KMnO_4 zwischen den gefundenen und den für die zugesetzten cbcm. Oxalsäure berechneten Werthen wurden nicht berücksichtigt.

Der Zusatz von Oxalsäure zu dem 2. Waschwasser ist erforderlich. Bekanntlich werden die ersten Tropfen der Chamäleonlösung selbst bei Gegenwart von Oxalsäure nur langsam reducirt; andererseits wird eine mit Schwefelsäure angesäuerte und erwärmte Chamäleonlösung für sich nach einiger Zeit farblos. Man wusste also nicht, falls der Zusatz von Oxalsäure vermieden wird, ob eine Entfärbung von Kaliumpermanganat in dem 2. Waschwasser auf die Anwesenheit geringer Mengen von Oxalsäure oder auf Selbstersetzung zurückzuführen ist.

Die Resultate der angestellten Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Angewandte Mengen		Gefundene Mengen		Differenzen:	
CaCl_2	CaCO_3	KMnO_4	CaCO_3	abs.	in %
3 cbcm.	2,985 mgr.	2,91 cbcm.	2,75 mgr.	- 0,235 mgr.	- 7,87 %
»	»	2,99 »	2,83 »	- 0,155 »	- 5,19 »
»	»	2,96 »	2,80 »	- 0,185 »	- 6,19 »
»	»	2,99 »	2,83 »	- 0,155 »	- 5,19 »
»	»	3,17 »	3,00 »	+ 0,015 »	+ 0,50 »
»	»	3,10 »	2,93 »	- 0,055 »	- 1,84 »
»	»	3,14 »	2,97 »	- 0,015 »	- 0,50 »
2 cbcm.	1,99 mgr.	2,11 cbcm.	1,99 mgr.	\pm 0,00 mgr.	\pm 0,00 %
»	»	1,96 »	1,85 »	- 0,14 »	- 7,04 »
»	»	2,06 »	1,95 »	- 0,04 »	- 2,01 »
»	»	2,09 »	1,98 »	- 0,01 »	- 0,50 »
»	»	1,97 »	1,86 »	- 0,13 »	- 6,53 »
»	»	2,10 »	1,98 »	- 0,01 »	- 0,50 »
1 cbcm.	0,995 mgr.	1,06 cbcm.	1,00 mgr.	+ 0,005 mgr.	+ 0,5 %
»	»	1,04 »	0,98 »	- 0,015 »	- 1,51 »
»	»	1,05 »	0,99 »	- 0,005 »	- 0,5 »
»	»	1,01 »	0,954 »	- 0,041 »	- 4,12 »
»	»	1,05 »	0,99 »	- 0,005 »	- 0,5 »
»	»	1,10 »	1,04 »	+ 0,045 »	+ 4,52 »

Der höchste abs. Verlust betrug bei 3 cbcm. CaCl_2 -Lösung 0,235 mgr. CaCO_3 , bei 2 cbcm. 0,14 mgr. und bei 1 cbcm.

0,045 mgr. Der höchste procentische Verlust war 7,87%, der mittlere 2,34%. In Anbetracht der kleinen Kalkmengen, um welche es sich hier handelt, ist ein solcher Verlust 2,34% sicherlich nicht gross.

Auf Grund dieser Versuche kann man wohl behaupten, dass die titrimetrische Bestimmung geringer Mengen von Kalk in Bezug auf Genauigkeit von der gewichtsanalytischen kaum erreicht werden dürfte, geschweige denn übertroffen wird. Ausserdem gewährt die titrimetrische Methode bei Ausführung von Aschenanalysen den Vorzug, dass in Essigsäure unlösliche Verbindungen, wie Kieselsäure, Eisenphosphat etc., vor der Ausfällung des Kalkes durch Oxalsäure nicht entfernt werden brauchen; man erspart auf diese Weise das Filtriren und Einengen der filtrirten Flüssigkeiten.

Bei Ausführung von Kalkbestimmungen in Aschen hat man daher nur die Asche in verd. Salzsäure zu lösen und nach Versetzen mit Ammonacetat den Kalk in der Wärme durch Ammonacetat zu fällen. Die geringen Mengen von Kohle, welche wohl nach jeder Veraschung noch zurückbleiben und mit dem oxalsauren Kalke sich auf dem Filter befinden, haben keinen Einfluss auf die Bestimmung der Oxalsäure. Die folgenden zu diesem Zwecke angestellten Versuche beweisen dies:

Es wurden gemessene Mengen CaCl_2 -Lösung mit 0,2 bis 0,5 gr. Weinstein unter Zusatz von etwas Ammoniak zur Trockne verdunstet und geglüht, so dass noch beträchtliche Mengen von Kohle zurückblieben. Nach dem Auflösen der Asche in verd. Essigsäure wurde der Kalk in der oben angegebenen Weise gefällt und die Oxalsäure mit Chamäleon titirt.

Angewandte Mengen		Gefundene Mengen		Differenzen:	
CaCl_2 -Lös.	CaCO_3	KMnO_4	CaCO_3	abs.	in %
3 cbem.	2,985 mgr.	3,15 cbem.	2,98 mgr.	- 0,005 mgr.	- 0,17 %
2 cbem.	1,99 mgr.	2,16 »	2,04 »	+ 0,05 »	+ 2,51 »
»	»	2,11 »	1,99 »	\pm 0,00 »	\pm 0,00 »
»	»	2,03 »	1,92 »	- 0,07 »	- 3,52 »
1 cbem.	0,995 mgr.	1,08 »	1,02 »	+ 0,025 »	+ 2,51 »
»	»	1,07 »	1,01 »	+ 0,015 »	+ 1,54 »

Diese Versuche ergeben ein noch besseres Resultat, wie die obigen; im Mittel von 6 Analysen wurde das geringe Plus von 0,48% CaCO_3 erhalten, ein Ergebniss, welches unzweifelhaft dafür spricht, dass beim Digeriren des durch Kohle verunreinigten oxalsauren Kalkes mit heisser verd. Schwefelsäure ausser der Oxalsäure keine weiteren reducirenden Substanzen aufgenommen werden.

Doch wäre es immerhin möglich, dass in den Gefässen, in welchen die Fällung des oxalsauren Kalkes vorgenommen und in welche die schwefelsaure Lösung desselben wieder hineinflütrirt wurde, etwas Kohle zurückgeblieben wäre. Bei den geringen Mengen von Kalk oder Oxalsäure, um deren Bestimmung es sich hier handelt, müssten schon Spuren von Kohle, falls dieselbe beim Digeriren mit verd. Schwefelsäure und Chamäleon in der Wärme reducirend wirkte, den Verbrauch der Permanganatlösung erheblich beeinflussen. Doch lässt sich leicht zeigen, dass die Kohle unter diesen Verhältnissen noch nicht oxydirt wird. Die nach dem Lösen des oxalsauren Kalkes auf dem Filter gebliebene Kohle wurde mit verd. Schwefelsäure in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von Oxalsäurelösung mit Chamäleon in der Wärme titirt. In allen Fällen wurde nur die für die zugefügte Menge Oxalsäure berechnete Menge Permanganat verbraucht. Sollte dennoch unter den angegebenen Bedingungen schon eine Oxydation der Kohle stattfinden, so kann dieselbe nur so langsam und erst nach so langer Zeit merklich erfolgen, dass dadurch die Titration der Oxalsäure nicht beeinflusst wird. Es war auch bei diesen Versuchen kein Zweifel möglich, wann das Ende der Titration erreicht war.

Will man dennoch für die titrimetrische Bestimmung des Kalkes die Asche vollkommen kohlefrei haben, so besitzt man ja für diesen Zweck in dem Ammonnitrat und der conc. Schwefelsäure vorzügliche Mittel. Einzelne Veraschungen mit conc. Schwefelsäure wurden besonders aus dem Grunde ausgeführt, um zu zeigen, wie leicht der schwefelsaure Kalk durch Ammonoxalat umgesetzt wird. Bei Anwesenheit desselben sind keine besonderen Vorsichtsmassregeln zu beobachten.

Der nach dem Glühen des mit Weinstein versetzten Calciumchlorids gebliebene kohlige Rückstand wurde in verd. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Ueberschuss an Schwefelsäure durch gelindes Glühen vertrieben. Der Rückstand wurde mit heisser verd. Essigsäure in ein Becherglas gespült und der Kalk in der angegebenen Weise bestimmt.

Angewandte Mengen		Gefundene Mengen		Differenzen:	
CaCl ₂ -Lös.	CaCO ₃	KMnO ₄	CaCO ₃	abs.	in %
3 cbem.	2,985 mgr.	3,17 cbem.	3,06 mgr.	+ 0,015 mgr.	+ 0,5 %
»	»	3,20 »	3,02 »	+ 0,035 »	+ 1,17 »

Als 10 cbem. der CaCl₂-Lösung in derselben Weise behandelt wurden, löste sich der schwefelsaure Kalk in der heissen verd. Essigsäure nicht vollständig. Ohne die Lösung abzuwarten, wurde sofort Ammonoxalat hinzugesetzt und die Flüssigkeit, wie oben, noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Auch jetzt war der schwefelsaure Kalk vollständig in oxalsauren Kalk verwandelt. Verbraucht wurden 10,4 cbem. Chamäleon = 9,83 mgr. CaCO₃ anstatt 9,95 mgr. CaCO₃. Differenz abs. ist 0,12 mgr., Differenz in % — 1,21%.

Als weiterer Beweis für die Leichtigkeit der Umsetzung des schwefelsauren Kalkes zu Calciumoxalat mögen die folgenden in grösserem Massstabe ausgeführten Versuche angesehen werden:

2 gr. CaSO₄ wurden mit 10 gr. Ammonoxalat in 150 cbem. Wasser 1 Stunde auf dem Wasserbade digerirt, dann filtrirt und der Filtrückstand mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Der getrocknete und geglühte Niederschlag löste sich leicht in verd. Salzsäure, die Lösung gab noch deutliche, doch nicht starke Reaction auf Schwefelsäure.

Bei einem 2. Versuche wurden 20 gr. Ammonoxalat mit 200 cbem. Wasser und 25 cbem. verd. Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt und in die heisse Lösung allmählig etwa 5 gr. fein gepulvertes Calciumsulfat hineingesiebt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Digeriren auf dem Wasserbade wurde abfiltrirt und

weiter, wie oben angegeben, verfahren. Es konnten diesmal nur Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Es lag der Gedanke nahe, die durch Titration der an Kalk gebundenen Oxalsäure in der von Kraut¹⁾ angegebenen Weise zu controlliren, indem man bei der Fällung des Kalkes eine gemessene Menge Oxalsäure anwandte und den Ueberschuss desselben titrimetrisch bestimmte.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten nicht zu einem befriedigenden Resultate. Es wurde fast ausnahmslos mehr Chamäleonlösung verbraucht, als für den zur Fällung des Kalkes nicht verbrauchten Theil der Oxalsäure berechnet war. Ein Grund hierfür ist jedenfalls darin zu suchen, dass die Menge der Flüssigkeit, in welcher dieser Theil der Oxalsäure bestimmt werden sollte, für die Verwendung von $\frac{1}{50}$ -N.-Chamäleon zu gross ist. Doch stand die mehr verbrauchte Menge der Chamäleonlösung durchaus nicht im Verhältniss zur Flüssigkeitsmenge, so dass ich eine sichere Erklärung für diese Erscheinung nicht anzugeben vermag, da ja auch die angewandten Reagentien Salzsäure und Essigsäure in so geringer Menge keinen schädlichen Einfluss auf die Titration mit Permanganat haben.

Zu den obigen Versuchen war eine $\frac{1}{50}$ -N.-Chamäleonlösung gebraucht worden. Durch noch grössere Verdünnung müsste theoretisch eine grössere Genauigkeit der Resultate erzielt werden können. Doch zeigt sich schon bei der Feststellung des Titors von etwa $\frac{1}{100}$ -N.-Chamäleon gegen $\frac{1}{50}$ -N.-Oxalsäure, dass die Endreaction nicht scharf und nur schwer zu erkennen ist. Ich ziehe daher die $\frac{1}{50}$ -N.-Chamäleonlösung vor.

¹⁾ Chem. Centralbl., 1856, S. 316.