Man kann sehr leicht so arbeiten, dass $L' = L$ wird, wodurch sich die Formel folgendermaassen gestaltet:

$$K = \frac{A L}{100} \left(\frac{B(A + B) - 2A C}{B(A + C) - 2A C} \right),$$

$$X = \frac{A L}{V} \left(\frac{B(A + B) - 2A C}{B(A + C) - 2A C} \right).$$

Sind Apparate zur Herstellung eines Vacuums vorhanden, so kann man die zweite Methode auch dahin abändern, dass man das Volumen des Filters direct misst. Hierzu füllt man eine Mohr'sche Bürette mit ausgekochtem Wasser, evacuirt und liest nach Herstellung des gewöhnlichen Druckes das Volumen V ab. Nach dieser Operation bringt man das Filter in die Bürette, so dass dieses vollkommen unter Wasser ist, man evacuirt, um die an dem Filter anhaftende Luft zu entfernen und liest nach Herstellung des gewöhnlichen Druckes das Volumen V^1 ab. Durch Abzug des ersten vom zweiten Volumen erhält man dann dasjenige des Filters, die Gleichung erhält dann folgende Form:

$$V = S + P, \quad \frac{A \times S}{100} = K$$

$$V = S' + P + F, \quad \frac{B \times S'}{100} = \frac{K(S - L)}{S}$$

$$\frac{100 K}{A} = \frac{100 K - A L}{B} + F$$

$$K = \frac{A}{100} \left(\frac{A L - B F}{A - B} \right)$$

$$X = \frac{A}{V} \left(\frac{A L - B F}{A - B} \right).$$

Beiträge zur Maassanalyse hat B. Reinitzer¹⁾ geliefert. Der Verfasser gibt in seiner Publikation zunächst einen Vergleich verschiedener Indicatoren in Bezug auf Anwendbarkeit und Schärfe des Umschlages. Vor allen Indicatoren gibt er Lackmus den Vorzug, da dieser einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig sei und, was Empfindlichkeit anbelangt, sogar dem Phenolphthalein gleichkomme, Methylorange aber ungefähr um das Achtfache übertreffe, dabei kann man Lackmus auch bei Gas- und Lampenlicht anwenden und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, während im letzten Falle zum Beispiel Phenolphthalein versagt.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 547, 573 u. 643.

Die Erzielung richtiger Resultate unter Anwendung von Lackmustinctur hängt nach den Erfahrungen Reinitzer's von der Berücksichtigung folgender Punkte ab: Die Lackmustinctur muss richtig bereitet sein. Hierbei ist auf den hohen Gehalt des Farbstoffes an Carbonaten zu achten und man verfährt deshalb am besten so, dass man den wässrigen Auszug zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise Salzsäure zufügt. Die Lösung darf auch nach 7—8 Minuten langem Kochen nicht wieder blau werden, wie dies geschieht, wenn man die Neutralisation in der Kälte vornimmt. Nach dem Erkalten wird ein gleiches Volumen starken Alkohols zugesetzt. Die Lackmuslösung hebt man zweckmässig in einem weiten Glas mit Stopfen auf, in dessen Bohrung ein Rohr eingesetzt ist, das einen Wattepfropfen enthält.

Bei Titrationen mit Lackmusfarbstoff ist ferner die Lösung 7 bis 10 Minuten lang zu kochen, stark abzukühlen und dann zu Ende zu titrieren, dabei richtet man es zweckmässig so ein, dass die noch zuzusetzende Alkalimenge nur eine kleine ist, da man sonst wieder die den Farbenwechsel stark beeinflussende Kohlensäure in die Flüssigkeit bekommt. Bei den Stellungen von Lauge gegen Säure sind die gleichen Bedingungen einzuhalten, auch die Anwendung von Kalk- oder Barytlauge entbindet nicht von dieser Vorsicht, da diese Lösungen wie Reinitzer gezeigt hat, kleine Mengen Carbonat gelöst enthalten.

Im Weiteren wendet sich der Verfasser gegen das von Lunge vorgeschlagene Methylorange und theilt Versuche mit, aus denen sich ergibt, dass seine Empfindlichkeit (in noch höherem Maasse als sich dies auch zum Beispiel nach den Versuchen von Thomson¹⁾ annehmen lässt) hinter der des Lackmus zurücksteht. Hinsichtlich dieser Einzelheiten müssen wir auf das Original verweisen.

Zur Darstellung reinen Natriumcarbonats als Urmaass für Säure- und Alkalimessung nach der in R. Fresenius' quant. Analyse 6. Aufl., 2. Bd., S. 251 angegebenen Methode bemerkt Reinitzer, dass das zur Darstellung von Natriumcarbonat benutzte Bicarbonat in neuerer Zeit ausser Chloriden und Sulfaten auch unlösliche Verbindungen (Eisenoxyd, feine Holzfasern etc.) enthält. Aus diesem Grunde schlägt der Verfasser vor, folgendermaassen zu verfahren:

250 cc Wasser werden auf 80° C. erwärmt und unter Umrühren (in einem Becherglas aus Jenaer Gerätheglas) gepulvertes Bicarbonat ein-

¹⁾ Diese Zeitschrift 24, 222 u. 27, 47.

getragen, bis von diesem nichts mehr gelöst wird. Die Lösung erfolgt unter starker Kohlensäureentwicklung und unter Bildung eines Salzes, das aus 1 Mol. Na_2CO_3 und 1 Mol. NaHCO_3 besteht. Man filtrirt durch ein in einem Heisswassertrichter befindliches Faltenfilter und kühlt das Filtrat auf $10-15^\circ\text{C}$. ab. Das Salz scheidet sich in grobkristallinischer Form ab, es enthält ein Gemenge von Bicarbonat mit künstlicher Trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$). Man trennt das Salz von der Mutterlauge, die neben viel Trona die kleinen Mengen löslicher Verunreinigungen des Bicarbonats enthält, durch Absaugen und Waschen mit destillirtem Wasser. Wegen der grobkristallinischen Beschaffenheit des Salzes ist die Anwendung eines Papierfilters entbehrlich und kann man sich sehr gut eines Bunsen'schen Platinconus ohne Filter bedienen. Die Entwässerung des Salzes geschieht in Platinschalen durch Erhitzen auf kaum sichtbare Rothgluth. Vor dem Gebrauch ist jedoch ein weiteres Erhitzen nothwendig, und zwar nach des Verfassers Erfahrungen derart, dass das Salz an dem Boden und den Wänden mittelst Löffels festgedrückt wird und so eine gleichmässige Schicht bildet, die von der Wärme gleichmässig durchzogen wird.

Bei der Wahl der Säuren gibt Reinitzer der Salzsäure aus verschiedenen Gründen den Vorzug. Salzsäure besitzt gleich der Salpetersäure die höchste Avidität (Neutralisationsbestreben) und ist in dieser Hinsicht als eine doppelt so starke Säure wie Schwefelsäure anzusehen. Sie gibt deshalb einen viel schärferen Umschlag bei Anwendung von Lackmus, und endlich kann man Salzsäure auch bei den Carbonaten der alkalischen Erden leicht verwenden. Was ferner die von vielen Chemikern angenommene Verflüchtigung betrifft, so kann man nach den Erfahrungen des Verfassers, wenn man eine Flüssigkeitsmenge von 300 cc nimmt, ohne Gefahr lange Zeit und bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure ohne Verlust an Säure kochen. Eine Kühlung ist, wenn man mit Soda und Säure allein gearbeitet, nicht unbedingt nöthig, wohl aber, wenn man mit Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten gearbeitet hat.¹⁾

1) Ich hatte Gelegenheit, die gleichen Erfahrungen zu machen und werden bei genauen Stickstoff-, respective Ammoniakbestimmungen die Destillate vor dem Titriren stets gekocht, stark abgekühlt und dann mit Lauge zu Ende titirt. Der Umschlag ist dann sogar bei $\frac{1}{10}$ Normal-Flüssigkeit ein äusserst scharfer. W. S.

Die Ablesung mittelst Erdmann'schen Schwimmers verwirft Reinitzer und bewirkt dieselbe in der Art, dass er die Bürette mit zwei Fingern am oberen Ende frei schwebend gegen einen entfernten, hell beleuchteten Hintergrund, mit der untersten Flüssigkeitsgrenze in gleicher Höhe mit dem geradeaus blickenden Auge hält und die geschlossenen Finger der anderen freien Hand dicht hinter der Bürette gegen die untere sichelförmige Flüssigkeitsgrenze bewegt, bis diese ganz scharf begrenzt erscheint.

Reinitzer empfiehlt weiter Chlorammonium als Urmaass für Säure-, Alkali- und Chlormessung. Dieser Körper soll in sehr reinem Zustande im Handel vorkommen und ist nach des Verfassers Ansicht nur mit Schwefelammonium und durch einen Verflüchtigungsversuch zu prüfen.¹⁾ Von dem krystallisirten Product wählt der Verfasser die inneren Theile eines Stückes und hebt sie in einem Wägegias auf, nöthigenfalls ist das Salz bei 120° zu trocknen.

Zur Titerstellung wird ein äusserst einfacher Apparat benutzt, der aber vollkommen genügen soll. Er besteht aus einem gewöhnlichen 300 cc fassenden Messkolben mit starkem Boden und einfach durchbohrtem Gummistopfen, in den ein innen 6 mm weites, zuerst schräg aufwärts, dann abwärts gebogenes Glasrohr eingesetzt ist. Letzteres mündet in einen 800 cc fassenden Kolben, der mit Säure und Wasser beschickt ist. In den Entwicklungskolben bringt man etwa 2,6 g Chlorammonium, füllt etwa zur Hälfte mit Wasser, setzt ein 10 g schweres Stück Kalihydrat zu und destillirt nach dessen Lösung über. Das ausgekochte Destillat wird nach gutem Abkühlen mit Normalalkali fertig titirt. Hierbei erwähnt der Verfasser die bekannte Thatsache, dass man kein vollkommenes Blau, sondern ein Violett erhält. Dieser Umstand wird durch die Gegenwart der Ammonsalze bedingt; man kann sich dies leicht durch Zusatz von Chlorammoniumlösung zu einer rein blauen Lackmuslösung veranschaulichen.

Die Reinitzer'sche Art der Ammoniakbestimmung eignet sich ausser zu dem genannten Zweck auch für die Untersuchung von Düngemitteln, Gaswasser, schwefelsaurem Ammon etc. Auch zur Stellung der Normalalkalilösungen lässt sie sich anwenden, indem eine genau abgewogene Menge Chlorammonium mit einer gemessenen, im Ueberschuss

¹⁾ Eventuell dürfte sich doch auch eine Prüfung auf Schwefelsäure empfehlen. (W. F. und W. S.)

zugefügten Menge Normalalkali durch Kochen zerlegt und der Ueberschuss zurücktitriert wird.

Die Untersuchungen werden am besten in Kolben aus Jenaer Gerätheglas ausgeführt, da, wie sich auch bei den Versuchen des Verfassers gezeigt hat, dieses Glas fast kaum durch Wasser, Säuren oder Alkali angegriffen wird und ausserdem die bekannte grosse Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel besitzt.

Die Arbeit Reinitzer's hat eine Erwiderung von G. Lunge¹⁾ veranlasst, die sich hauptsächlich gegen die von Reinitzer gemachten Einwendungen bezüglich der Benutzung von Methylorange richtet. Lunge hat in Gemeinschaft mit seinen Assistenten sowie auch durch seine Schüler die von Reinitzer gemachten Versuche wiederholt. Dieselben bestätigen viele Angaben des Letzteren, zeigen aber auch manche Differenzen zwischen den erzielten Resultaten. Die Empfindlichkeit des Lackmusfarbstoffes gegenüber Methylorange ist zum Beispiel von Lunge lange nicht so gross und in manchen Fällen sogar verschwindend klein gefunden worden. Ferner sollen nach Lunge's Angaben auch Titrationsen bei künstlichem Licht mit Methylorange möglich sein, obgleich allerdings hierzu eine grössere Uebung erforderlich ist. Der Verfasser betont auch hier wieder, dass bei der Anwendung von Methylorange die zu benutzende Menge des Indicators eine nur sehr kleine sein soll, da grössere Mengen den Umschlag weniger scharf machen.

Wie oben gesagt, verwirft Reinitzer die Anwendung des Erdmann'schen Schwimmers und beschreibt eine besondere Ablesungsart, Lunge empfiehlt dagegen gerade den Kugelschwimmer, insbesondere den von Rey²⁾ construirten Doppelkugelschwimmer.

Auf die von Lunge angestellten Versuche können wir gleichfalls nicht näher eingehen sondern verweisen auf die Originalarbeit.

Einen neuen Apparat zur Gewichtsbestimmung von Gasen, der die Bezeichnung »Gasbaroskop« führt, beschreibt G. Bodländer.³⁾ Die Vorrichtung unterscheidet sich von den bekannten Apparaten im Wesentlichen dadurch, dass nicht, wie dies sonst geschieht, das Volumen der Gase abgelesen wird, sondern der durch dieselben ausgeübte Druck,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 733.

2) Vergl. diese Zeitschrift 31, 306.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 425.