Ueber die Sicherstellung des Ausgangstitors.

Von

E. Pflüger.

Die in den Lehrbüchern der physiologischen und allgemeinen Chemie zur Sicherstellung des Ausgangstitors empfohlenen Methoden bestimmen mich, das von mir befolgte Verfahren zu veröffentlichen, obwohl es sich nur um eine von mir ausgewählte Combination bekannter chemischer Thatsachen handelt.

Aus einer guten chemischen Fabrik bezogenes Natriumbicarbonat wird auf dem Filter wiederholt mit destillirtem Wasser ausgewaschen, auf dem Sandbad getrocknet, hiervon ca. 0,5 bis 1,0 gr in der Platinschaale durch die Flamme des Gebläses geschmolzen und etwa 20 Secunden in rothglühendem Fluss erhalten. Man fasst dann die glühende Platinschaale mit der Zange, öffnet den auf dem Gebläsetisch stehenden Exsiccator, stellt die Platinschaale auf das die Schwefelsäure im Exsiccator überdeckende Drahtnetz und setzt die Glocke hermetisch zum Schlusse des Exsiccators sofort auf.

In einem anderen Exsiccator befindet sich ein kleines leichtes, durch eingeschliffenen Stöpsel ohne Fett verschliessbares, aber offenes Fläschchen. Es ist ganz cylindrisch, etwa 1,5 cm weit und 3 cm hoch.

Sobald die geschmolzene Soda im Exsiccator sicher ganz erkaltet ist, holt man zunächst das eben bezeichnete Fläschchen, öffnet den Exsiccator, fasst die Platinschaale und drückt gegen die Stelle, wo die Schmelze liegt, welche sich dadurch loslöst. So schnell als möglich lässt man den Sodakuchen in das Fläschchen fallen, setzt den Stöpsel auf und wägt, so dass man das Gewicht des Fläschchens und der darin befindlichen Soda erfährt.

Ein ganz trockenes Erlenmeyer'sches Kochkölbchen wird aus

einem Exsiccator entnommen, das vorher gewogene Fläschchen für einen Moment geöffnet und der Inhalt desselben in das Erlenmeyer'sche Kochkölbehen entleert. Nachdem der Stöpsel wieder auf das Fläschchen sofort gesetzt, wird es abermals gewogen. Man weiss jetzt, wie viel Soda in dem Erlenmeyer'schen Kölbehen ist. Dies Verfahren sichert, dass die Soda trocken und keine Spur unzersetzten Bicarbonates vorhanden ist.

Das Erlenmeyer'sche Kochfläschchen wurde aber vor Einbringung des Sodakuchens folgendermaassen behandelt.

Dasselbe war mit einer mässigen Menge ziemlich stark gefärbter Lackmusköslung und einigen Cubikcentimetern verdünnter ($\frac{1}{10}$) Kalilauge beschickt worden.

Vorher hatte man sich durch Verdünnen der Schwefelsäure mit destillirtem Wasser und Proben mit dem Araeometer eine Lösung hergestellt, die etwas concentrirter ist als diejenige, welche man herzustellen wünscht. Diese verdünnte Schwefelsäure wird in eine bestimmte Bürette gefüllt, welche bezeichnet ist und zum Abmessen der titrirten Schwefelsäure ausnahmslos benutzt wird. Dadurch ist der Aichungsfehler der Bürette eliminirt.

Zu der blauen Flüssigkeit in dem Erlenmeyer'schen Kochfläschchen fügt man nun allmählich so viel von der verdünnten Schwefelsäure, bis die Farbe violett zu werden anfängt. Dann kocht man heftig, bis die blaue Farbe ganz zurückgekehrt ist. Nun setzt man wieder Schwefelsäure zu, bis die blaue Farbe abermals einem violetten Ton gewichen ist, kocht bis zur Rückkehr der blauen Farbe und fährt so fort, bis der Punkt eintritt, wo nach längerem Kochen die Flüssigkeit nicht mehr ganz wieder blau werden will, aber ein einziger Tropfen der verdünnten Schwefelsäure genügt, um den violetten Farbenton in den zwiebelrothen umschlagen zu lassen. Ist das Fläschchen gut, so muss man 10 Minuten kochen können, ohne dass die zwiebelrothe Farbe sich ändert. Das Fläschchen gibt also kein Alkali mehr ab. Ist die Lackmusköslung so vorbereitet, wird sie in einem anderen ebenfalls geprüften Erlenmeyer'schen Fläschchen bei Seite gestellt und das vorher benutzte Erlenmeyer'sche Kölbehen wohl gereinigt, getrocknet und in den Exsiccator gebracht.

Nachdem dasselbe die gewogene Sodamenge aufgenommen, wird die vorbereitete Lackmusköslung eingegossen, in der sich der Sodakuchen löst.

Nun fügt man wie vorher von der verdünnten Schwefelsäure aus der Normalbürette allmählich zu, bis der Farbumschlag vom Violett in das Zwiebelrothe wieder erscheint. Hat man verdünnte Schwefelsäure, deren Stärke ungefähr der Zehntelsäure entspricht, so ist man über einen Tropfen (0,03 ccm) nicht im Zweifel und der Endpunkt mit der grössten Schärfe bestimmt.

Man kennt nun den Gehalt der Schwefelsäure ganz genau und verdünnt mit Hülfe der von mir angegebenen gekröpften Mischflasche¹⁾ bis zu dem gewünschten Grade.

Nun war noch zu beweisen, dass der geschmolzene Kuchen chemisch reine Soda war.

Zu dem Ende bestimmte ich gasometrisch das Volum der aus der so bereiteten Soda zu gewinnenden Kohlensäure.

Versuch I.

40 ccm Sodalösung = 0,19107 gr Soda werden mit Citronensäure in meiner Quecksilberpumpe zerlegt und die Kohlensäure in bekannter Weise bestimmt.

Ablesung des Absorptionsrohrs, welche das äussere Quecksilberniveau, wird mit u (unten), die, welche das obere Quecksilberniveau im Absorptionsrohr betrifft, mit o, die welche den Meniscus der Kalilauge angibt, mit K bezeichnet. Die Dampfspannung dieser Kalilauge von 1,357 sp. Gew. ist 42⁰/₁₀₀ des Wasserdampfs bei der betreffenden Temperatur. Die Correctur des Meniscus der Kalilauge ist = 0,0, die des Quecksilbermeniscus = 1 mm. — Reduction auf 1 Meter Hg und 0⁰ C.

$$\begin{aligned} u &= 64,45 \text{ cm} \\ o &= 38,95 \text{ „} \end{aligned} \quad \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 38,15 \text{ cm} = 81,0 \text{ ccm} \\ 1,00 \text{ „} = 2,143 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} Ba = 765,1 \text{ mm} \\ T = 14,5^{\circ} \text{ C.} \end{array}$$

$$V = 82,928 \text{ ccm.} \quad - \quad P = 496,53 \text{ mm.}$$

$$\Sigma \text{ (Summe der Gase)} = 39,101 \text{ ccm.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{aligned} u &= 64,66 \text{ cm} \\ o &= 17,46 \text{ „} \\ K &= 15,36 \text{ „} \end{aligned} \quad \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 15,55 \text{ ccm} = 33 \text{ ccm} \\ 1,00 \text{ „} = 2,069 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} Ba = 753,0 \text{ mm} \\ T = 14,9^{\circ} \text{ C.} \end{array}$$

$$V = 32,607 \text{ ccm.} \quad - \quad P = 272,89 \text{ mm.}$$

$$R \text{ (Rest)} = 8,438 \text{ ccm,}$$

also Kohlensäure = 30,663 ccm.

Versuch II.

40 ccm Sodalösung = 0,19107 gr Soda.

$$\begin{aligned} u &= 66,08 \text{ cm} \\ o &= 40,57 \text{ „} \end{aligned} \quad \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 40,95 \text{ cm} = 87 \text{ ccm} \\ 1,00 \text{ „} = 2,143 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} Ba = 751,6 \text{ mm.} \\ T = 15,3^{\circ} \text{ C.} \end{array}$$

1) E. Pflüger: Ueber eine Methode für die Maassanalyse Lösungen genau bestimmten Procentgehaltes herzustellen. Dies Archiv Bd. 36 pag. 101.

$$V = 86,400 \text{ ccm.} \quad - \quad P = 482,25 \text{ mm.}$$

$$\Sigma = 39,457 \text{ ccm.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$u = 66,26 \text{ cm}$$

$$o = 18,65 \text{ „}$$

$$K = 16,61 \text{ „}$$

$$\text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 16,99 \text{ cm} = 36 \text{ ccm} \quad \text{Ba} = 751,05 \text{ mm.} \\ 1,00 \text{ „} = 2,083 \text{ ccm} \quad \text{T} = 16,4^\circ \text{ C.} \end{array} \right.$$

$$V = 35,208 \text{ ccm.} \quad - \quad P = 266,31 \text{ mm.}$$

$$\text{Rest} = 8,8454 \text{ ccm,}$$

$$\text{also Kohlensäure} = 30,612 \text{ ccm.}$$

Demnach:

$$\text{Analyse 1: } 30,663 \text{ ccm Kohlensäure}$$

$$\text{Analyse 2: } 30,612 \text{ „ „}$$

$$\text{Mittel: } 30,6375 \text{ ccm „}$$

$$= 0,07927 \text{ gr „}$$

In den ausgepumpten 40 ccm waren enthalten

$$0,079312 \text{ gr Kohlensäure}$$

$$\text{Gefunden: } 0,079270 \text{ „ „}$$

$$\text{Differenz: } 0,000042 \text{ gr Kohlensäure.}$$

Der Beobachtungsfehler beträgt also

$$- 0,05 \text{ ‰.}$$

Das Kaliber der Absorptionsröhren ist durch Quecksilberwägung geaicht.

Es ist also sicher, dass die Soda chemisch rein ist. Das Präparat (Bicarbonat) war von Kahlbaum in Berlin. Früher habe ich schon Präparate von Marquart in Bonn in ähnlicher Weise und mit gleich günstigem Erfolge geprüft.