Über die Anwendung von Natriumkarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanzen in der Azidimetrie.

Von

S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen.

Dem fünften internationalen Kongresse für angewandte Chemie in Berlin 1903 hat G. Lunge eine Reihe von maßanalytischen Untersuchungen vorgelegt, und später sind dieselben mit ähnlichen Untersuchungen ergänzt unter dem Titel: »Beiträge zur chemisch-technischen Analyse« in der »Zeitschrift für angewandte Chemie«¹⁾ veröffentlicht worden. Der dritte Abschnitt dieser letzten Abhandlung enthält unter dem Titel: »Ursubstanzen für Alkalimetrie und Azidimetrie« einen Vergleich zwischen Kaliumbijodat, Kaliumtetroxalat, Natriumoxalat und Soda in Bezug auf ihre Verwendbarkeit für den angegebenen Zweck. Das Resultat seiner Untersuchung fasst Lunge darin zusammen, dass er Natriumkarbonat als die sicherste und genaueste (auch billigste) Ursubstanz erklärt; das Kaliumbijodat und das Kaliumtetroxalat dagegen verwirft er, während sein Urteil über das Natriumoxalat so lautet: »Das nach Sörensen's Vorschrift von Kahlbaum hergestellte wasserfreie Natriumoxalat ist eine Ursubstanz von zuverlässigem Werte, welche bei einiger Übung und sorgfältigster Einhaltung der oben für seine Umwandlung in Natriumkarbonat gegebenen Vorschriften richtige Ergebnisse liefert und nach meiner Ansicht dem Kaliumtetroxalat oder Kaliumbijodat, sowie allen anderen mir bekannten Ursubstanzen, mit Ausnahme der Soda, vorzuziehen ist.« Dieses Urteil über die Anwendbarkeit des Natriumoxalats ist Lunge in so weit berechtigt gewesen aus seinen experimentellen Daten abzuleiten, als er erstens mit Natriumoxalat als Urtitersubstanz immer einen ein wenig höheren Säurewert findet als den, welchen die Soda ihm gibt, und zweitens weil seine Versuche mit Natriumoxalat nicht so leicht und einfach gegangen sind, wie es nach der Beschreibung Sörensen's zu erwarten wäre. Wir müssen aber dazu bemerken, erstens dass es nicht von vornherein als ausser Zweifel gestellt anzusehen ist, dass gerade das mit Natriumkarbonat gewonnene Resultat das richtige ist; man könnte mit demselben Recht sagen, dass Natriumoxalat den richtigen, Natriumkarbonat

¹⁾ 17, 195, 225 und 265 (1904).

dagegen (zum Beispiel weil es beim Trocknen ein wenig Kohlensäure abgegeben hat) immer einen ein wenig zu niedrigen Säurewert geben würde. Zweitens geht aus der Beschreibung Lunge's hervor, dass er bei der Umwandlung des Natriumoxalats in Natriumkarbonat mit Schwierigkeiten zu tun gehabt hat, welche wir gar nicht kennen, und weshalb wir glauben, dass sein Verfahren einer Änderung bedürftig ist, um ganz genaue Resultate liefern zu können.

Da wir mit Lunge darin einverstanden sind, dass von allen uns bekannten Urtitersubstanzen für Alkalimetrie und Azidimetrie das Natriumkarbonat und das Natriumoxalat die zuverlässigsten sind, hat ein Vergleich zwischen denselben ein hohes Interesse, und wenn es wirklich so sein sollte, wie Lunge gefunden hat, dass Natriumoxalat konstant einen um zirka $\frac{1}{1000}$ höheren Säurewert gibt als Natriumkarbonat, dann müssen die Ursachen dieser Abweichung festgestellt werden, bevor eine Wahl zwischen Natriumkarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanzen vorgenommen werden kann. Wir haben einen solchen Vergleich vorgenommen, und die Hauptergebnisse unserer Untersuchungen können folgendermassen ausgedrückt werden:

1. Eine Säureeinstellung mit Natriumoxalat als Ursubstanz bietet absolut keine Schwierigkeit dar; die Zersetzung des Oxalats kann auf sehr verschiedene Weise vorgenommen werden, das Resultat wird immer dasselbe sein; nur muss man darauf achten, ausschliesslich eine Weingeistflamme als Wärmequelle zu benutzen, denn durch den Schwefel des Leuchtgases kann ein erheblicher Fehler eingeführt werden.

2. Eine Säureeinstellung mit Natriumkarbonat, nach Lunge getrocknet, als Ursubstanz gibt ungefähr dasselbe Resultat, wie das mit Natriumoxalat erhaltene; die Abweichungen erreichen nie, wie Lunge es gefunden hat, 0,1 % und rühren hauptsächlich davon her, dass Natriumkarbonat, nach Lunge getrocknet, ein wenig Kohlensäure abgegeben hat oder richtiger ausgedrückt, gewöhnlich ein wenig mehr Kohlensäure abgegeben hat, als es noch Wasser enthält.

Vollständig reines Natriumkarbonat, das heisst Natriumkarbonat, welches kein Wasser, kein Natrium-

hydroxyd (respektive Natriumoxyd) und kein Natriumbikarbonat enthält, kann wahrscheinlich nicht dargestellt werden.

A. Die Arbeitsweise.

Bevor wir unsere experimentellen Ergebnisse anführen, ist es notwendig die benutzten Methoden kurz zu besprechen.

a) Säureeinstellung durch Natriumoxalat.

Vorhanden war eine etwa $\frac{n}{10}$ -Salzsäure, deren Stärke annähernd bekannt und eine zirka $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxydlösung, deren Stärke der Salzsäure gegenüber festgestellt war.

Angewandt wurde ein von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogenes, reines Natriumoxalat, welches nach dem Trocknen bei 240° C. der gewöhnlichen, Feuchtigkeit enthaltenden Luft ausgesetzt war. Es war luftbeständig und wurde im käuflichen Zustande (mit einem Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit von $\frac{1}{12000}$) angewandt. Das Abwiegen des Natriumoxalats wurde in einem kleinen Präparatenglas vorgenommen; dieses wurde wieder gewogen, nachdem das Salz vorsichtig in einen Platintiegel mit einigermassen dicht schliessendem Deckel gebracht war.

Durch Erhitzen des Platintiegels mit aufgelegtem Deckel wurde danach die Zersetzung des Oxalats vorgenommen; diese Zersetzung wurde aber, wie es bei den verschiedenen Versuchen genau angegeben ist, auf verschiedene Weise und besonders mit verschiedener Schnelligkeit ausgeführt. Als Wärmequelle haben wir immer eine Berzelius-Spiritussampe benutzt, auf welcher ein gewöhnlicher Tonzylinder, wie der auf den Argand-Lampen übliche, angebracht war.

Aus der Säurebürette wurde ein wenig mehr als die dem abgewogenen Natriumoxalat entsprechende Säuremenge in ein hohes Becherglas abgemessen, und darin der gekühlte Platintiegel aufrecht stehend und daneben der Deckel angebracht. Nachdem der Tiegelinhalt mit Hilfe einer Pipette mit Wasser vollständig durchfeuchtet worden war, wurde das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt und danach so bewegt, dass die Säure in den Platintiegel eindringen konnte. Nachdem alles Natriumkarbonat gelöst und der grösste Teil der Kohlensäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade ausgetrieben war, wurde die ganze Flüssigkeitsmenge in einen konischen Kolben gegossen, und der Tiegel, der Deckel, das Becherglas und das Uhrglas gut mit Wasser nach-

gespült. Nach Zusatz von 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung ($\frac{1}{2}$ g Phenolphthalein in 50 cc Alkohol + 50 cc Wasser gelöst) wurde die Flüssigkeit, deren Volumen etwa 300 cc betrug, in einem Strom von reiner, kohlenstoffsaurefreier Luft bis zu 200 cc eingekocht, danach unter stetem Zuleiten von kohlenstoffsaurefreier Luft im Wasser gekühlt und schliesslich bis zu schwach-roter Farbe mit der Natriumhydroxydlösung titriert. Ein Tropfen der $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxydlösung gab deutlichen Farbumschlag.

Die benutzten Büretten, welche 100 cc fassten (eine Kugel von 50 cc Rauminhalt und ein Rohr, welches in Zehntelkubikzentimeter geteilt war) waren genau kalibriert, indem die Kugel der Säurebürette als genau 50 cc fassend betrachtet wurde; die Korrekturen wurden dann nur gering. Übrigens stellte sich heraus, dass der wahre Rauminhalt nicht 50 cc sondern 50,206 cc (bei 20° C.) betrug; dieses ist natürlich für den hier erwähnten Vergleich ohne Bedeutung, muss aber in Betracht gezogen werden bei einem Versuch in anderer Richtung, welcher in dem letzten Teil dieser Abhandlung besprochen werden soll (siehe Seite 181). Alle Bürettenablesungen wurden durch Temperaturkorrekturen auf dieselbe Temperatur (20° C.) zurückgeführt. Bei den Bürettenablesungen wurde die Göckel'sche Klammer benutzt.

Zur Beurteilung der Genauigkeitsgrenze dieser Methode ist folgendes zu bemerken:

Beim Abwägen des Natriumoxalats kann zweimal ein Fehler von $\frac{1}{10}$ mg gemacht werden; im Verhältnis zu der ganzen abgewogenen Natriumoxalatmenge (zirka 0,5 g) beträgt dieses $\frac{1}{2500}$.

Bei der Titrierung sind 4 Bürettenablesungen notwendig; wenn der Ablesefehler zu 0,01 cc geschätzt wird, können die 4 Ablesungen einen Fehler von 0,04 cc geben; hierzu kommt noch ein Fehler von höchstens einem Tropfen (0,05 cc) am Schluss der Titrierung (Farbumschlag), im ganzen 0,09 cc; im Verhältnis zu der ganzen verbrauchten Säuremenge (zirka 80 cc) beträgt dieses zirka $\frac{1}{900}$. Vorausgesetzt dass die Methode selbst keinen Fehler einführt (zum Beispiel durch die verschiedene Zersetzungsweise des Oxalats) darf daher das Ergebnis eines Einzelversuchs höchstens $\frac{1}{2500} + \frac{1}{900} =$ zirka $\frac{1}{660}$ vom Mittel der ganzen Reihe Bestimmungen abweichen. Es wird aus dem folgenden hervorgehen, dass die grösste Abweichung vom Mittel diese Zahl bei weitem nicht erreicht, und gewöhnlich sind die Abweichungen ganz unerheblich.

Noch ein paar Bemerkungen müssen hier eingeschoben werden. Lunge (l. c. Seite 231) schreibt: »Es ist nun gar nicht abzusehen, warum Sørensen sein Verfahren dadurch erheblich kompliziert und verlängert, dass er die Titration mit Phenolphthalein vornimmt, was das lange Kochen der angesäuerten Lösung und sonstige Übelstände nach sich zieht. Hier ist doch wahrlich die Anwendung von Methylorange am Platze.« Hierzu ist zu bemerken, dass es eine Frage für sich ist, ob Methylorange, Phenolphthalein oder vielleicht ein anderer Indikator bei einer gewöhnlichen Säureeinstellung vorzuziehen ist, und selbstverständlich verhalten sich Natriumoxalat und Natriumkarbonat in dieser Beziehung ganz gleich. Bei einem Vergleich zwischen Natriumoxalat und Natriumkarbonat, wo es gilt, alle anderen Fehlerquellen auszuschliessen als diejenigen, welche von den zu vergleichenden Stoffen herrühren, muss der einzige Leitfaden bei der Wahl des Indikators der Wunsch sein, die möglichst grösste Genauigkeit zu erreichen, selbst wenn dieses durch eine umständlichere Arbeitsweise erzielt werden muss. Es muss uns aber sicherlich zugegeben werden, dass eine Titrierung mit Phenolphthalein, wenn nur die Kohlensäure vollständig weggekocht ist, viel schärfer als eine Titrierung mit Methylorange ausgeführt werden kann, und deshalb haben wir sowohl in vorliegender Arbeit, wie auch früher der eine von uns ¹⁾ Phenolphthalein als Indikator benutzt. Übrigens werden wir in einem späteren Abschnitt dieser Abhandlung auf die Indikatorfrage zurückkommen.

Wir haben die Zurücktitationen mit Natronlauge vorgenommen und wissen wohl, dass ein Fehler durch die darin vorhandene Kohlensäure hervorgerufen werden kann; ein einfacher Versuch und eine einfache Rechnung zeigt aber, wie geringfügig dieser Fehler ist.

Versuch: 300 cc Wasser wurden wie gewöhnlich in kohlensäurefreiem Luftstrom bis zu 200 cc eingekocht, danach 5 g reines Baryumchlorid ²⁾, Phenolphthaleinlösung und die Natriumhydroxydlösung zugesetzt, wonach Salzsäure bis zur Entfärbung und schliesslich Natriumhydroxydlösung bis zur schwach roten Färbung zugefügt wurde. 60,4 cc Natriumhydroxydlösung verbrauchten 60,1 cc Salzsäure.

¹⁾ S. P. L. Sørensen: Über die Anwendung des normalen Natriumoxalats in der Mafsanalyse; diese Zeitschrift **42**, 333 (1903).

²⁾ Vergl. F. W. Küster: Zeitschrift f. anorg. Chemie **13**, 127 (1896).

Wie aus dem Folgenden hervorgeht (siehe Seite 164) entsprechen 60,4 cc Natriumhydroxydlösung, wenn alle Kohlensäure weggekocht wird, 62,3 cc Salzsäure; der Kohlensäuregehalt der 60,4 cc Natriumhydroxydlösung entspricht dann den fehlenden 2,2 cc Salzsäure, welche Zahl einen Maximalwert darstellt, denn die verwendete Salzsäure ist selbstverständlich nicht kohlensäurefrei. Bei jeder Titrierung haben wir, wie es aus den folgenden Tabellen zu sehen ist, zirka $\frac{1}{2}$ cc Natriumhydroxydlösung benutzt; die darin vorhandene Kohlensäuremenge entspricht dann höchstens 0,018 cc Salzsäure. Hierzu kommt noch, dass bei der gewöhnlichen Titrierung, ohne Baryumchloridzusatz, Kohlensäure dem Phenolphthalein gegenüber nur als einbasische Säure wirkt, das heisst die in $\frac{1}{2}$ cc Natriumhydroxydlösung vorhandene Kohlensäuremenge entspricht höchstens 0,009 cc Salzsäure, welche im Verhältnis zu der ganzen verbrauchten Säuremenge (zirka 80 cc) zirka 1:9000 betragen. Der absolute von dem Kohlensäuregehalt der Natriumhydroxydlösung herrührende Fehler, ist also höchstens $\frac{1}{9000}$, und der Unterschied zwischen den Fehlern der einzelnen Versuche, welcher bei dieser vergleichenden Untersuchung allein Bedeutung hat, ist vollständig zu vernachlässigen.

b) Säureeinstellung durch Natriumkarbonat.

Zur Verwendung kamen verschiedene Proben chlor- und schwefelsäurefreies Natriumkarbonat mit verschiedenem Wassergehalt. Das Trocknen geschah im Platintiegel teils nach Lunge, teils auf etwas andere Weise, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist (siehe Seite 169). Nach Wiederabkühlen des Platintiegels im Exsikkator wurden gleich auf dieselbe Weise und mit derselben Genauigkeit wie bei Natriumoxalat, dreimal zirka 0,4 g abgewogen, wonach die Säureeinstellung, ganz wie oben beschrieben, ausgeführt wurde. Es folgt auch hieraus, dass die Genauigkeitsgrenze eines Einzelversuchs ungefähr dieselbe sein muss, wie sie früher (Seite 159) für eine Natriumoxalateinstellung angegeben ist, selbstverständlich vorausgesetzt, dass die Substanz selbst keine Fehlerquelle in sich schliesst.

Möglichst gleichzeitig mit dem Abwägen der Säureeinstellungsproben wurden 1 oder 2 g zur Bestimmung des Natriumhydroxydgehalts und zirka 4 g für die Wasserbestimmung abgewogen; über den Wert der Wasserbestimmung waren wir jedoch bei den ersten Versuchen nicht im Klaren, und dieselbe wurde daher erst bei den späteren Versuchen eingeführt.

Die Natriumhydroxydprobe wurde auf folgende Weise ausgeführt. In einen konischen Kolben, welcher mit reiner, kohlensäurefreier Luft gefüllt war, wurden 100 cc mit Phenolphthalein versetztes, ausgekochtes und wieder im kohlensäurefreien Luftstrom gekühltes Wasser und 1, beziehungsweise 2 g der vorliegenden Natriumkarbonatprobe eingegossen, und nach Lösung des Salzes wurden 6 oder 8,3 g reines, wasserhaltiges Baryumchlorid zugesetzt. Hierdurch entstand eine rote Flüssigkeit, welche nach gutem Schütteln — stets unter Zuleitung von reiner, kohlensäurefreier Luft — bis zum Farbloswerden mit einer $\frac{n}{10}$ -Salzsäure titriert wurde. Da die Differenz zwischen einem Äquivalent Natriumkarbonat (53,05) und einem Äquivalent Natriumhydroxyd (40,06) etwa 13 beträgt entspricht 1 cc $\frac{n}{10}$ -Salzsäure einem Gewichtsverlust von 1,3 mg durch Umwandlung von Natriumkarbonat in Natriumhydroxyd; eine Umwandlung in Natriumoxyd würde einem noch grösseren Gewichtsverlust, nämlich 2,2 mg, entsprechen. Wir haben immer mit der Bildung von Natriumhydroxyd gerechnet, und unter diesen Umständen entspricht also 1 cc $\frac{n}{10}$ -Salzsäure einem Gewichtsverlust von 0,13 %, wenn 1 g für die Probe genommen wurde, und 0,065 %, wenn 2 g angewandt wurden. Nur bei den ersten Versuchen haben wir die Probe mit 1 g ausgeführt, später immer mit 2 g, und in den folgenden Tabellen sind immer die Zahlen angeführt, welche 2 g Natriumkarbonat entsprechen.

Die Zuverlässigkeit dieser Methode haben wir auf folgende Weise festgestellt: ¹⁾

Reines Baryumkarbonat wurde aus Baryumchlorid durch Natriumkarbonat gefällt und durch warmes, ausgekochtes Wasser vollständig chlorfrei gewaschen; dieses Baryumkarbonat wurde bei den folgenden Versuchen benutzt, jedesmal in einer Menge von etwa 0,5 g. Bei jedem Versuche wurden 100 cc ausgekochtes Wasser und 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung benutzt, und nach Zusatz der bei den einzelnen Versuchen angegebenen Salze wurde bis zum Kochen erhitzt, wieder in Wasser gekühlt und schliesslich titriert, stets unter Zuleitung von kohlensäurefreier Luft.

1. 6 g Baryumchlorid — die Flüssigkeit war farblos, wurde aber deutlich rot mit 1 Tropfen $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxydlösung.

¹⁾ Vergl. auch die schönen Untersuchungen F. W. Küster's: Zeitschrift f. anorg. Chemie **13**, 127 (1896).

2. $\frac{1}{2} g$ Baryumkarbonat — die Flüssigkeit war stark rot; sie wurde entfärbt durch 0,6 cc $\frac{n}{10}$ -Salzsäure; der Umschlag war nicht scharf.

3. $\frac{1}{2} g$ Baryumkarbonat + 0,7 g Baryumchlorid — die Flüssigkeit war in der Wärme rot, wurde aber beim Kühlen farblos und danach schwach rot mit 1 Tropfen Natriumhydroxydlösung; der Umschlag war schärfer als bei 2.

4. $\frac{1}{2} g$ Baryumkarbonat + 3,7 g Baryumchlorid (diese Menge ist eben so gross als der Überschuss von Baryumchlorid bei einem Versuch sowohl mit 1 g wie mit 2 g Natriumkarbonat, welche 2,3 g, beziehungsweise 4,6 g Baryumchlorid entsprechen) — die Flüssigkeit war selbst in der Wärme farblos; sie wurde mit 1 Tropfen Natriumhydroxydlösung schwach rot, und der Umschlag war sehr scharf.

5. 1,1 g Natriumchlorid, 1 g Natriumkarbonat entsprechend — die Flüssigkeit war farblos, wurde aber rot mit 1 Tropfen Natriumhydroxydlösung.

6. 1,1 g Natriumchlorid + $\frac{1}{2} g$ Baryumkarbonat — die Flüssigkeit war stark rot, selbst durch 0,92 cc $\frac{n}{10}$ -Salzsäure wurde sie kaum entfärbt, der Umschlag war aber nicht scharf.

7. 1,1 g Natriumchlorid + 3,7 g Baryumchlorid + $\frac{1}{2} g$ Baryumkarbonat — die Flüssigkeit hatte einen schwachen roten Farbenton, welcher durch 1 Tropfen $\frac{n}{10}$ -Salzsäure verschwand.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass eine wässrige Lösung von Baryumkarbonat, Phenolphthalein gegenüber, deutlich alkalisch reagiert; ein Zusatz von Baryumchlorid hält aber die alkalische Reaktion vollständig zurück. Die Anwesenheit von Natriumchlorid verstärkt, wie es zu erwarten war, die alkalische Reaktion des Baryumkarbonats; auch in diesem Falle bringt aber ein Zusatz von Baryumchlorid die neutrale Reaktion wieder.

Schliesslich wurden noch 3 Versuche angestellt, um zu beweisen, dass die alkalische Reaktion, welche wir stets bei der Untersuchung getrockneter Natriumkarbonatproben fanden, wirklich durch das Natriumkarbonat hervorgerufen wurde und daher der Menge desselben proportional sein musste. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher; das verwendete Natriumkarbonat war im elektrischen Trockenschrank bei $285^{\circ} C$. getrocknet worden.

8. 1 g Natriumkarbonat + 6 g Baryumchlorid — starke rote Farbe; verbraucht wurden 0,66 cc $\frac{n}{10}$ -Salzsäure.

9. 1 g Natriumkarbonat + 6 g Baryumchlorid + 2,2 g Natriumchlorid (2 g Natriumkarbonat entsprechend) starke rote Farbe; verbraucht wurden 0,60 cc $\frac{n}{10}$ -Salzsäure.

10. 3 g Natriumkarbonat + 10,6 g Baryumchlorid (also auch hier wie bei 8. und 9. 3,7 g Baryumchlorid im Überschuss und wie bei 9. 3,3 g Natriumchlorid in der Lösung, hier von den 3 g Natriumkarbonat herrührend) — sehr starke rote Farbe; verbraucht wurden 2,1 cc $\frac{n}{10}$ -Salzsäure, also 0,7 cc per Gramm Natriumkarbonat.

Man ersieht also, dass der Säureverbrauch nur von der Menge des angewendeten Natriumkarbonats abhängig ist; die verschiedene Konzentration des Natriumchlorids bei 8. und 9. bewirkt keinen Unterschied.

Die Wasserbestimmung wurde auf folgende Weise ausgeführt: In einem grossen Platinschiffchen wurden zirka 4 g Natriumkarbonat so schnell wie möglich mit einer Genauigkeit von 0,1 g abgewogen, und danach das Schiffchen in ein Verbrennungsrohr gebracht. Unter stetigem, langsamem Durchleiten von im Ganzen 1 l reiner, trockener Luft wurde danach das Natriumkarbonat bis zum Sintern erhitzt, und das ausgetriebene Wasser in einem kleinen Kalziumchloridrohr aufgefangen. Die Wägung dieses letzteren geschah so genau wie möglich und immer mit einem ähnlichen Rohr als Tara. Unmittelbar vor dem Hauptversuch wurde ein blinder Versuch auf ganz dieselbe Weise ausgeführt¹⁾, und die dadurch erhaltene Gewichtserhöhung des Kalziumchloridrohrs (1,0 bis 1,5 mg) wurde von der des Hauptversuchs abgezogen. Wenn die auf diese Weise in 4 g Natriumkarbonat gefundene Wassermenge geringer als 1 mg war, wurde das Salz als wasserfrei angesehen, so dass ein niedrigerer Wassergehalt als $\frac{1}{4000}$ nicht berücksichtigt wurde.

B. Die ausgeführten Versuche.

Die verwendete Natriumhydroxydlösung war von solcher Stärke, dass 100 cc davon 103,17 cc der Salzsäure entsprachen.

¹⁾ Vor der Ausführung dieses Versuchs wurde das Rohr unter Durchleiten von trockener Luft ausgeglüht, so dass das Rohr vor dem blinden Versuch wie vor dem Hauptversuch in demselben Zustande war.

a) Einstellung durch Natriumoxalat.

Die erste Versuchsreihe wurde vor, die zweite Versuchsreihe nach den später beschriebenen Einstellungen durch Natriumkarbonat ausgeführt. Wie aus der letzten Kolonne der Tabelle I zu ersehen ist, wurde das Erhitzen des Natriumoxalats in diesen zwei Versuchsreihen auf ganz verschiedene Weise vorgenommen. In der dritten und vierten Versuchsreihe wurde dagegen das Erhitzen des Natriumoxalats, ganz wie Lunge es angegeben hat,¹⁾ ausgeführt, in der dritten Versuchsreihe wurde Weingeist, in der vierten gewöhnliches Leuchtgas als Wärmequelle benutzt. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Die verwendete Natriumoxalatmenge	Die verbrauchte Säuremenge	Die verbrauchte Natronmenge	Temperatur	Die verwendete Natriumoxalatmenge entspricht also einer bei 200 gemessenen Säuremenge in	Der Säurekoeffizient „k“ (Die Säurestärke $= \frac{n}{10} \times k$)	Die Erhitzungsweise des Natriumoxalats
g	cc	cc	° C.	cc	k	

Erste Versuchsreihe.

0,5318	80,74	0,67	20,5	80,04	0,99093	Langsame Zersetzung (1½ Stunde); alle Kohle wurde verbrannt ohne Schmelzen des Karbonats.
0,5714	86,47	0,40	21	86,04	0,99048	Ein wenig schnellere Zersetzung (1 Stunde); etwas Natriumkarbonat war geschmolzen.
0,4329	65,81	0,60	22,5	65,16	0,99085	Eine Erhitzungsdauer von 1 Stunde; alles Natriumkarbonat war geschmolzen.
0,4849	73,57	0,50	20	73,05	0,98998	Sehr schnelle Erhitzung; die ganze Erhitzungsdauer betrug nur 25 Minuten; dadurch war alle Kohle verbrannt und alles Natriumkarbonat geschmolzen.
				Mittel:	0,99056	

Zweite Versuchsreihe.

0,4675	70,79	0,40	19	70,39	0,99054	Langsame Zersetzung (2 Stunden). Alles Natriumkarbonat war geschmolzen.
0,5635	85,33	0,48	19	84,85	0,99048	Schnelle Zersetzung (¾ Stunden). Viel Kohle, die vollständig verbrannt wurde; alles Karbonat geschmolzen.
0,4797	72,54	0,30	19	72,24	0,99035	Sehr langsame Zersetzung (3 Stunden). Wenig Kohle, die ohne Schmelzen des Karbonats verbrannt wurde.
0,3753	56,80	0,28	20	56,51	0,99050	Sehr schnelle Zersetzung (½ Stunde). Viel Kohle, die vollständig verbrannt wurde; alles Karbonat geschmolzen.
0,5597	84,71	0,40	21	84,28	0,99048	Schnelle Zersetzung (¾ Stunden); viel Kohle, die grösstenteils verbrannt wurde; kein Karbonat war geschmolzen.
				Mittel:	0,99047	

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 17, 230 (1904).

Die verwendete Natriumoxalatsmenge g	Die verbrauchte Natronmenge cc	Die verbrauchte Säuremenge cc	Temperatur ° C.	Die verwendete Natriumoxalatsmenge entspricht also einer bei 20 gemessenen Säuremenge in cc	Der Säurekoeffizient „k“ (Die Säurestärke $= \frac{n}{10} \times k$) k	Die Erhitzungsweise des Natriumoxalats
---	-----------------------------------	----------------------------------	--------------------	--	---	--

Dritte Versuchsreihe.

0,5783	87,50	0,39	21	87,08	0,99045	Mit Weingeist als Wärmequelle wurde die Erhitzung nach Lunge vorgenommen.
0,4458	67,46	0,29	22,5	67,13	0,99043	
0,4933	74,67	0,38	21	74,27	0,99060	
Mittel:				0,99049		

Vierte Versuchsreihe.

0,5021	76,05	0,53	22,5	75,46	0,99236	Mit Leuchtgas als Wärmequelle wurde die Erhitzung nach Lunge vorgenommen.
0,5605	84,56	0,15	24	84,34	0,99118	
0,4806	72,77	0,48	20	72,27	0,99180	
0,4481	67,65	0,21	21	67,42	0,99124	
0,4184	63,16	0,24	22,5	62,88	0,99238	
Mittel:				0,99179		

Es geht aus dieser Tabelle hervor, dass man dasselbe Resultat bekommt, wie man auch die Zersetzung des Oxalats vornehme, daher auch wenn man die Erhitzungsweise Lunge's benutzt; nur muss Weingeist als Wärmequelle verwendet werden, denn das schwefelhaltige Leuchtgas gibt zur Bildung von Natriumsulfit und Natriumsulfat Anlass, und dadurch wird eine Erhöhung des Säurekoeffizienten bewirkt. Da Lunge nicht angibt, welche Wärmequelle er benutzt hat, ist diese wahrscheinlich Leuchtgas gewesen; es ist dann natürlich, dass er den Säurekoeffizienten zirka $\frac{1}{1000}$ höher durch Natriumoxalat als durch Natriumkarbonat gefunden hat; wir haben in der vierten Versuchsreihe die Erhöhung noch ein wenig grösser (zirka $\frac{1}{760}$) gefunden. Dass wirklich eine Bildung von Sulfit und Sulfat vorlag, konnte leicht konstatiert werden, denn $\frac{1}{2}$ g Natriumoxalat gab nach Zersetzung wie in der vierten Versuchsreihe durch Lösen in Salzsäure einen deutlichen Geruch nach schwefliger Säure und durch nachfolgenden Zusatz von Baryumchlorid einen deutlichen Niederschlag von Baryumsulfat. Die Bildung von Sulfit und Sulfat geht natürlich dann besonders weit, wenn sehr lange stark erhitzt wird, da der Tiegel namentlich in der

Hitze für die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases leicht durchdringlich ist.

0,4574 g Oxalat wurden ohne Schmelzen des Natriumkarbonats durch schwache Erhitzung über der Leuchtgasflamme in einer Stunde zersetzt, dann wurde die Kohle durch Schmelzen des Karbonats im Verlaufe von 5 Minuten verbrannt; bei der Titrierung wurden 69,17 cc Salzsäure und 0,30 cc Natronlauge, bei 22° gemessen, verbraucht; der Koeffizient war also 0,99110.

0,4641 g Oxalat wurden auf dieselbe Weise zersetzt, aber dann 2 Stunden hindurch über der Leuchtgasflamme geschmolzen gehalten; bei der Titrierung wurden 70,07 cc Salzsäure und 0,40 cc Natronlauge, bei 22° gemessen, verbraucht; der Koeffizient wurde in diesem Falle 0,99405.

Durch diese lange Erhitzung des Natriumkarbonats geht kein Natrium verloren, denn eine Erwärmung durch die Weingeistflamme gibt keine Änderung des Säurekoeffizienten.

0,4704 g Oxalat wurden über der Weingeistlampe in einer Stunde ohne Schmelzen des Karbonats zersetzt, und danach wurde dieses 2 Stunden hindurch über der Weingeistlampe geschmolzen gehalten; bei der Titrierung wurden 71,20 cc Salzsäure und 0,33 cc Natronlauge, bei 22° gemessen, verbraucht. Der Koeffizient war also 0,99050 oder ganz derselbe, wie der in den ersten drei Versuchsreihen gefundene.

Die Mittelzahl der Säurekoeffizienten aller 13 durch Erwärmen mit Weingeist ausgeführten Bestimmungen ist 0,99051, und da das verwendete Natriumoxalat einen Gehalt von $\frac{1}{12000}$ hygroskopischer Feuchtigkeit hat (siehe Seite 158), ist der Säurekoeffizient der Salzsäure, durch Natriumoxalat gefunden

0,9904 (3).

b) Einstellung durch Natriumkarbonat.

Wie aus der folgenden Tabelle II, erste Kolonne, zu ersehen ist, wurden für diese Einstellungen verschiedene Proben Natriumkarbonat mit verschiedenem Wassergehalt verwendet. Alle Proben waren mehrfach aus Wasser umkristallisiert, enthielten kein Chlorid oder Sulfat, und bei der Prüfung mit Phenolphthalein und Baryumchlorid wurde nie ein Gehalt von Natriumhydroxyd, gewöhnlich aber ein kleiner Bikarbonatgehalt gefunden. Das Erhitzen wurde nach Lunge vorgenommen, aber, wie aus der Tabelle II, erste Kolonne, hervorgeht, innerhalb der von Lunge angegebenen Grenzen auf verschiedene Weise variiert; als Wärmequelle wurde teils Leuchtgas, teils Spiritus benutzt.

Tabelle II.

Die Menge, Art und Erhitzungsweise des Natriumkarbonats. Die angeführten Temperaturen sind immer in der Soda gemessen.		Die für die Einstellung verwendete Karbonatmenge in g	Die verbrauchte Säuremenge in cc	Die verbrauchte Natronmenge in cc	Temperatur o C.	Die verwendete Karbonatmenge entspricht also einer bei 20° gemessenen Säuremenge in cc	<i>k</i> Der Säurekoeffizient
Versuchsreihe A.							
10 g bei 80°—90° entwässerte Soda wurden im Platintiegel auf einem Sandbade mit Leuchtgasflamme erwärmt; im Verlaufe von 20 Minuten wurden 270° erreicht; die Temperatur wurde dann 1/2 Stunde hindurch zwischen 270° und 280° gehalten. Während des Erwärmens wurde die Soda wiederholt umgerührt. Die erwärmte Soda erwies sich als schwefelsäurefrei.		0,3826	73,22	0,35	22,5	72,82	0,99038
		0,4179	79,91	0,24	22	79,63	0,98924
		0,2864	55,00	0,51	22	54,45	0,99148
		0,4525	86,38	0,25	22,5	86,08	0,99090
						Mittel:	0,99050
Versuchsreihe B							
10 g Soda mit zirka 15% Wasser wurden ganz wie in Versuchsreihe A behandelt.		0,3640	69,73	0,38	21	69,33	0,98968
		0,4142	79,26	0,35	22	78,87	0,98994
		0,4330	82,72	0,22	20	82,49	0,98946
						Mittel:	0,98969
Versuchsreihe C.							
15 g Soda mit zirka 28% Wasser wurden wie in Versuchsreihe A behandelt, jedoch wurde die Temperatur ein bisschen höher gehalten (285°—310° statt 270°—280°) und die Soda wurde während der Erwärmung beinahe unablässig umgerührt.		0,4130	78,86	0,25	20	78,60	0,99048
		0,3557	67,97	0,27	20	67,69	0,99054
		0,3021	57,69	0,19	20	57,49	0,99054
						Mittel:	0,99052

Versuchsreihe D.

12 g Soda mit 14,5% Wasser wurden im Platintiegel auf einem Sandbade im Verlaufe von 25 Minuten bis auf 340° erwärmt und diese Temperatur danach 1/2 Stunde eingehalten. Die hohe Temperatur wurde durch 2 grosse Gasflammen erreicht; die erwärmte Soda erwies sich als schwach schwefelsäurehaltig. Umrühren wie in Versuchsreihe C.

0,4009	76,75	0,44	20	76,33	0,99003
0,3515	67,23	0,35	20	66,87	0,99 85
0,3064	58,49	0,22	20	58,26	0,99135
				Mittel:	0,99074

Versuchsreihe E.

12 g Soda mit 14,5% Wasser wurden über einer Argand-Gaslampe so stark erwärmt dass die Temperatur in der Soda 1/2 Stunde hindurch über 360° war; die Soda war aber nicht geschmolzen und der Tiegel nicht sichtbar glühend. Die erwärmte Soda erwies sich als schwach schwefelsäurehaltig. Umrühren wie in C.

0,4010	76,72	0,38	20	76,33	0,99026
0,3437	65,77	0,34	20	65,42	0,99033
0,3249	62,18	0,35	20	61,82	0,99068
				Mittel:	0,99042

Versuchsreihe F.

13 g Soda mit 14,5% Wasser wurden über der Berzelius-Spirituslampe (wie bei einer Oxalatzersetzung) erwärmt. Im Laufe von 10 Minuten wurden 360° erreicht; diese Temperatur wurde dann 1/2 Stunde hindurch gehalten. Die Soda erwies sich natürlicher Weise als schwefelsäurefrei. Umrühren wie bei C.

0,4192	80,81	1,00	19	79,80	0,99022
0,3507	66,99	0,17	19	66,82	0,98983
0,3305	63,17	0,21	19	62,96	0,98950
				Mittel:	0,98988

Versuchsreihe G.

15 g Soda mit 14,5% Wasser wurden wie in Versuchsreihe F behandelt, nur wurde die Temperatur ein bischen niedriger (300°) gehalten.

0,4256	81,46	0,40	22	81,02	0,99020
0,3131	60,16	0,50	23	59,60	0,99024
0,3485	66,70	0,32	21	66,36	0,98992
				Mittel:	0,99012

Tabelle III.

Versuchsreihe (siehe Tabelle II)	Bei der Bestimmung des Kohlensäureverlustes verbrauchten 2 g Soda $\frac{n}{10}$ Salzsäure in cc	Dieser Kohlensäureverlust entspricht einer Gewichtserniedrigung in o/o	Der Wassergehalt der erwärmten Soda in o/o	Der gefundene Säurekoeffizient „k“ (siehe Tabelle II)	Der gefundene Säurekoeffizient korrigiert in Bezug auf den Kohlensäureverlust der Soda	Der gefundene Säurekoeffizient korrigiert in Bezug auf den Kohlensäureverlust und den Wassergehalt der Soda
A.	0,40	0,03	nicht bestimmt	0,99050	0,99080	0,99080?
B.	1,04	0,07	nicht bestimmt	0,98969	0,99038	0,99038?
C.	0,50	0,03	0,04	0,99052	0,99082	0,99042
D.	0,65	0,04	0,04	0,99074	0,99114	0,99074
E.	0,82	0,05	kein Wasser	0,99042	0,99092	0,99092
F.	0,62	0,04	kein Wasser	0,98968	0,99008	0,99008
G.	0,58	0,04	kein Wasser	0,99012	0,99052	0,99052
Mittel von allen Versuchsreihen				0,9902 (4)	0,9906 (7)	0,9905 (5)

Aus den Tabellen II und III ist ersichtlich, dass die Einstellungen durch Natriumkarbonat ungefähr dasselbe Resultat gegeben haben, wie es durch Natriumoxalat gefunden wurde. Die Zusammenstellung in Tabelle III zeigt jedoch, dass der direkt gefundene Säurekoeffizient (Kolonne 5) durchschnittlich hier ein bischen niedriger (0,9902 [4]) ausfällt als bei den Natriumoxalateinstellungen (0,9904 [3]) und gewiss noch ein wenig niedriger als 0,9902 (4) sein sollte, denn die Soda in den Versuchsreihen D und E erwies sich nach der Erwärmung als schwach schwefelsäurehaltig (siehe Tabelle II erste Kolonne) und der Säurekoeffizient ist damit übereinstimmend in diesen Versuchsreihen ein wenig zu hoch gefunden. Obwohl der Unterschied zwischen den Resultaten durch Soda und durch Oxalat sehr klein ist und gar nicht die von Lunge gefundene Grösse erreicht (siehe Seite 157), haben wir doch die Ursache desselben gesucht, und wir glauben, in dem Kohlensäureverlust beim Erhitzen des Natriumkarbonats diese Ursache gefunden zu haben. Auf Tabelle III ist in zweiter Kolonne angegeben, wieviel $\frac{n}{10}$ -Salzsäure verbraucht werden musste, um das Natriumhydroxyd in 2 g der erwärmten Soda bei der

früher beschriebenen Probe (siehe Seite 162) zu neutralisieren; in der dritten Kolonne ist angegeben, wie viel dieses als Gewichtsverlust bei der Erwärmung bedeutet, und in der sechsten Kolonne findet man den in Bezug auf diesen Gewichtsverlust korrigierten Säurekoeffizienten. Man ersieht, dass derselbe eben so viel höher als der unkorrigierte Koeffizient niedriger ist wie der durch Natriumoxalat gefundene Säurekoeffizient. Dieses rührt davon her, dass mindestens in C und D, vielleicht auch in A und B, noch ein wenig Wasser vorhanden ist (siehe Tabelle III, vierte Kolonne); wird auch in Bezug auf den Wassergehalt korrigiert, so bekommt man die in der letzten Kolonne gegebenen Werte für den Säurekoeffizienten. Das Mittel derselben (0,9905[5]) ist nur ganz wenig höher als das Mittel der Natriumoxalateinstellungen (0,9904[3]), und ist, wie schon erwähnt, gewiss ein wenig zu hoch (D und E enthalten Spuren von Schwefelsäure und A und B vielleicht eine Spur Wasser).

Wir glauben daher festlegen zu können, dass die Säureeinstellung durch Natriumoxalat und Natriumkarbonat ungefähr dasselbe Resultat gibt, indem der Unterschied nie $\frac{1}{1000}$ erreicht; dass die Soda gewöhnlich einen ein wenig niedrigeren Säurekoeffizient gibt als das Oxalat, rührt davon her, dass dieselbe beim Erwärmen gewöhnlich ein wenig mehr Kohlensäure abgegeben hat, als sie noch Wasser enthält. Bei allen gewöhnlichen Arbeiten ist es daher ganz gleichgültig, ob Natriumoxalat oder Soda, nach Lunge getrocknet, für die Säureeinstellung verwendet wird, beide können als einwandfreie Titersubstanzen bezeichnet werden. Bei ganz genauen Arbeiten müssen wir empfehlen, die Soda im Platintiegel über der mit Argand-Tonzylinder versehenen Berzelius-Spirituslampe bei zirka 360° unter gutem Umrühren zu trocknen und danach gleichzeitig mit der Säureeinstellung eine Bestimmung des Kohlensäureverlustes vorzunehmen. Man ist auf diese Weise sicher: 1. kein Natriumsulfat zu bekommen, 2. alles Wasser austreiben zu können und 3. die Korrektion, von der jetzt einzigen Fehlerquelle, dem Kohlensäureverlust herrührend, genau bestimmen zu können. Bei solchen genauen Arbeiten besitzt das Natriumoxalat der Soda gegenüber den Vorteil, dass eine grosse Portion Natriumoxalat ein- für allemal auf Verunreinigungen geprüft werden und dann jahrelang unverändert aufbewahrt werden kann, während die Soda jedesmal nach der Erhitzung auf Kohlensäureverlust geprüft werden muss.

Noch müssen wir hinzufügen, dass wir versucht haben, das Natriumkarbonat im elektrisch geheizten Trockenkasten zu entwässern. Während der Erwärmung wurde die Soda nicht umgerührt, und die Entwässerung ging daher, besonders wenn die Soda eine ziemlich hohe Schicht bildete, bedeutend langsamer vor sich als bei direkter Erwärmung mit stetigem Umrühren, und auch im elektrischen Trockenkasten wurde Natriumhydroxyd gebildet. Als Beispiele können hier angeführt werden:

1. Zirka 10 g Soda wurden im Laufe von $5\frac{1}{2}$ Stunden langsam bis zu 285° erhitzt; hierdurch fand ein Gewichtsverlust von $17,43\%$ statt; der Kohlensäureverlust, auf gewöhnliche Weise bestimmt und berechnet, betrug $0,08\%$.

2. Zirka 2 g von derselben Soda wurden in den voraus erwärmten Trockenkasten bei $270\text{--}280^{\circ}$ eingestellt und dann bei dieser Temperatur 2 Stunden hindurch gehalten; der Gewichtsverlust betrug $17,46\%$, der Kohlensäureverlust $0,03\%$.

In den beiden erwärmten Proben konnte noch eine deutliche Spur von Wasser nachgewiesen werden.

Selbst beim Trocknen von Natriumbikarbonat bei $100\text{--}120^{\circ}$ wird Natriumhydroxyd gebildet, bevor alles Wasser ausgetrieben ist. Beispielsweise kann angeführt werden:

3. Zirka 6 g reines Natriumbikarbonat verloren in 8 Stunden bei $100\text{--}120^{\circ}$ $36,93\%$ (berechnet für 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Kohlensäure: $36,89\%$); jede Spur von Bikarbonatkohlensäure war weggegangen und ausserdem Natriumhydroxyd gebildet, denn 2 g Soda verbrauchten auf gewöhnliche Weise titriert (siehe Seite 162) $0,66\text{ cc}$ $\frac{n}{10}$ -Salzsäure; eine deutliche Spur von Wasser war noch vorhanden.

C. Über Phenolphthaleïn und Methylorange.

Wie schon im Vorhergehenden erwähnt, haben wir in der vorliegenden Arbeit Phenolphthaleïn als Indikator benutzt, weil dieses an Schärfe das Methylorange weit übertrifft. Der Übergang von farblos zum schwach rosa bei Anwendung von Phenolphthaleïn wird von einem Tropfen $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxydlösung hervorgerufen, während bei Methylorange selbst für geübte Augen mindestens zwei Tropfen $\frac{n}{10}$ -Säure nötig sind, um den Übergang von gelb zum orangerot deutlich zu machen, wenn die Flüssigkeitsmenge $100\text{--}200\text{ cc}$ beträgt.

Den Hauptvorteil des Methylorange erblickt Lunge darin, dass dieses im Gegensatz zu dem Phenolphthalein unempfindlich gegenüber der Kohlensäure ist. Dieses kann wohl bei gewöhnlichen Analysen als richtig angesehen werden, gilt aber, wie schon F. W. Küster¹⁾ mustergültig nachgewiesen hat, nicht, wenn es sich um wirklich genaue Analysen handelt.

Die Angaben Küster's haben wir durch einige Versuche vollständig bestätigen können. Bei diesen Versuchen kamen zur Verwendung 1. eine $\frac{n}{10}$ -Salzsäure, 2. eine ein wenig stärkere Natriumhydroxidlösung, 3. die vorher verwendete Phenolphthaleinlösung, 4. eine Methylorangelösung (0,05 g in 100 cc Wasser²⁾), wovon bei jedem Versuch 3 Tropfen angewandt wurden und, um die »Normalfärbung« nach Küster³⁾ zu bestimmen, 5. eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von 3 Tropfen der Methylorangelösung in 150 cc Wasser. Die Versuchsanordnung war dann die folgende: 60—70 cc Natronlauge wurden in einen konischen Kolben abgemessen, Phenolphthaleinlösung zugetropft und danach ein wenig mehr als die der Natronmenge entsprechende Säuremenge zugesetzt. Nach Zusatz von Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von zirka 200 cc wurde in einem Strom von kohlensäurefreier Luft bis zu 150 cc eingekocht und in kaltem Wasser gekühlt. Schliesslich wurde

- a) mit Natron bis zu schwach rosa Farbe titriert, und nach Ablesen der Büretten wurde
- b) mit einem Tropfen Säure die Farbe vernichtet. Die Säurebürette wurde wieder abgelesen und nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorangelösung wurde die Titrierung weitergeführt, indem
- c) Säure zugetropft wurde, bis die gelbe Flüssigkeit deutlich rot geworden war, wonach die Säurebürette wieder abgelesen wurde. Hiernach wurde der Kolbeninhalt mit Kohlensäure gesättigt, wodurch die Farbe ausgeprägt rot wurde, danach Natronlauge bis zur gelben Farbe eingetropft und schliesslich
- d) mit Säure bis rötlich und nach Ablesung der Büretten
- e) bis zur »Normalfärbung« titriert.

1) Zeitschrift f. anorg. Chemie **13**, S. 127—150 (1896).

2) Fr. Glaser: Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie (1901), S. 49.

3) l. c. S. 141.

In Tabelle IV sind die Resultate zusammengestellt; die Zahlen geben an, wie vielen Kubikzentimetern Säure 100 cc Natronlauge entsprechen unter den oben erwähnten Bedingungen.

Tabelle IV.

Versuchs- nummer	Kohlensäurefreie Flüssigkeit			Mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit	
	Phenol- phtalein rosa	Phenol- phtalein farblos	Methyl- orange deutlich rot	Methyl- orange rötlich	Methylorange „Normal- färbung“
1.	106,12	106,21	106,81	105,94	106,41
2.	106,01	106,10	106,96	105,84	106,24
3.	106,05	106,14	106,95	105,80	106,35
Mittel	106,06	106,15	106,91	105,86	106,33

Es ergibt sich hieraus, dass 100 cc Natronlauge zur Neutralisation zirka 106,1 cc Salzsäure verlangen, denn der wahre Neutralisationspunkt fällt mit dem durch Phenolphthalein gefundenen fast absolut zusammen¹⁾.

Eine solche wirklich neutrale Flüssigkeit (100 cc Natron und 106,1 cc Salzsäure) wird durch Methylorange rein gelb gefärbt, und eine sehr merkbare Säuremenge ist nötig, um den Farbenwechsel hervorzurufen. Wird dagegen in eine durch Methylorange gelb gefärbte, neutrale Flüssigkeit Kohlensäure geleitet, so wird die Farbe sich bald ändern, und ist die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt worden, so muss Natronlauge zugesetzt werden, um die Übergangsfarbe zu bekommen. Um den scheinbaren Neutralpunkt, durch Methylorange angegeben, zu erreichen, muss also in kohlensäurefreier Flüssigkeit zu viel, in kohlensäurereicher Flüssigkeit dagegen zu wenig Säure verwendet werden, und wie aus der Tabelle IV zu ersehen ist, dreht es sich um solche Säuremengen, die bei genauen Analysen nicht zu vernachlässigen sind. Natürlich gibt es zwischen den Grenzpunkten (kohlensäurefreie Flüssigkeit mit zu grossem und kohlensäuregesättigte mit zu kleinem Säureverbrauch) eine passende Kohlensäurekonzentration, die genau dem Neutralisationspunkt, wie er durch Phenolphthalein gefunden wurde, entspricht; es ist ja aber unmöglich,

¹⁾ Vergl. F. W. Küster und Max Grütters: Zeitschrift f. anorg. Chemie 35, S. 454–459 (1903).

in der Praxis immer diese Konzentration zu erreichen. Auch in der Wahl des Farbentons, bis zu welchem man titriert (rötlich bis deutlich rot), ist eine Unsicherheit vorhanden, und wir vermögen nicht zu sehen, wie es möglich wäre, auf irgend eine andere Weise als durch Titrierung in kohlensäuregesättigter Lösung und Anwendung der von Küster vorgeschlagenen Vergleichslösung mit »Normalfärbung« sicher zu sein, immer bis zu demselben Farbenton titrieren zu können.

Diese Kohlensäureempfindlichkeit des Methylorange geht auch aus den Versuchen Lunge's sehr deutlich hervor, es scheint aber, als ob diese Tatsache der Aufmerksamkeit Lunge's entgangen wäre. Bei einigen Versuchen, welche dem internationalen Kongresse für angewandte Chemie, Berlin 1903, vorgelegt wurden¹⁾ und danach in die hier öfters zitierte Abhandlung von Lunge²⁾ unverändert übergegangen sind, hat er gefunden, dass die Einstellung von Natronlauge durch $\frac{1}{5}$ -Salzsäure ungefähr denselben Koeffizienten für die Stärke der Natronlauge sowohl mit Methylorange wie mit Phenolphthalein als Indikator gibt, wenn nur die Kohlensäure bei der Phenolphthaleineinstellung vollständig weggekocht ist. In scheinbarem Widerspruch hiermit stehen einige Versuche, welche nach dem Kongresse ausgeführt worden sind und in der Abhandlung in der Zeitschrift für angewandte Chemie unmittelbar nach den eben erwähnten Versuchen beschrieben sind. Lunge findet jetzt, dass »der Neutralisationspunkt bei Anwendung verschiedener Indikatoren verschieden ausfällt, dass man also eine für einen Indikator eingestellte Normallösung nicht ohne weiteres mit einem anderen Indikator verwenden darf«³⁾. Als Belege hierfür sind zwei Versuchsreihen angeführt⁴⁾:

»Eine in bekannter Weise hergestellte und vor Anziehung von Kohlensäure geschützte Barytlösung, die in die Bürette von unten eintrat, wurde mit einer auf Soda gestellten $\frac{1}{5}$ -n-Salzsäure verglichen. Bei Anwendung von Methylorange und Titrierung bis zur braunen Übergangsfarbe wurde auf je 40 cc der Säure an Barytlösung verbraucht: 32,54—32,52—32,53, wonach man den Koeffizienten 1,2324 anwenden muss, um die Barytlösung auf $\frac{1}{5}$ -n umzurechnen. Bei An-

1) V. internationaler Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903. Bericht IV, S. 967.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 200 (1904).

3) Hervorgehoben von Lunge.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 201 (1904).

wendung von Phenolphthalein und Titrierung bis zu dem Punkte, wo eben die schwächste Rosafärbung auftritt, brauchten je 40 cc Säure 32,70—32,64—32,68 cc Barytlösung, deren Koeffizient hiernach 1,2270 ist. Das ist denn doch ein ganz erheblicher Unterschied, nämlich 0,57 ‰.

Dieselbe Vergleichung wurde auch mit wasserfreier Soda angestellt (bei 280—300° getrocknet). In 6 Versuchen fand sich ein mittlerer Koeffizient der $\frac{1}{5}$ -n-Säure für Methylorange (auf braun) = 1,0301 mit Abweichungen von $\pm 0,07$ ‰, für Phenolphthalein aber 1,0276, also auch wieder eine Abweichung von 0,35 ‰ in den Koeffizienten, je nach dem angewendeten Indikator¹⁾.

Lunge übersieht hier, dass die Abweichungen in den zwei Versuchsreihen in verschiedenen Richtungen gehen. Bei der Einstellung der Barytlösung ist keine Kohlensäure vorhanden, man muss daher mehr Säure verwenden bei Anwendung von Methylorange als bei Phenolphthalein; Methylorange gibt also in diesem Falle die Barytlösung zu stark an (1,2324 statt 1,2270). Man konnte selbstverständlich auch mit der Barytlösung als Einheit rechnen und dann geht aus den Versuchen hervor, dass, wenn Kohlensäure nicht vorhanden, Methylorange die Säurestärke zu schwach erscheinen lässt $\left(\frac{1}{1,2324} = 0,8114 \text{ statt } \frac{1}{1,2270} = 0,8150 \right)$. Umgekehrt bei der zweiten Ver-

1) In diesen Zahlenangaben, wie übrigens in den Teilen der Lunge'schen Abhandlung, welche wir nachgerechnet haben, sind leider verschiedene Druckfehler vorhanden, und das Zahlenmaterial ist so sparsam angeführt, dass die Nachrechnungen oft unmöglich sind. Bei der oben erwähnten Vergleichung zwischen Barytlösung und Salzsäure kann letztere nicht genau $\frac{n}{5}$ gewesen sein; nimmt man aber eine Stärke der Säure von $\frac{n}{5} \times 1,0022$ an, so bekommt man für die Barytlösung die von Lunge angeführten Koeffizienten 1,2324 (Methylorange) und 1,2270 (Phenolphthalein). Der Unterschied zwischen diesen Koeffizienten ist 0,0054, welcher nicht, wie Lunge schreibt, 0,57 ‰, sondern nur 0,44 ‰ beträgt. Ebenso hat Lunge in den oben erwähnten Einstellungen von Säure durch Soda die Koeffizienten der Säure für Methylorange 1,0301 und für Phenolphthalein 1,0276 gefunden. Der Unterschied hier ist 0,0025 oder 0,24 ‰, nicht, wie angegeben ist, 0,35 ‰. Wie man leicht ersieht, üben diese Berichtigungen auf das Hauptresultat der Versuche keinen Einfluss aus.

suchsreihe, Einstellung einer Säure durch wasserfreie Soda; hier ist viel Kohlensäure vorhanden und bei der Einstellung mit Methylorange wird daher zu wenig Säure verwendet, der Säurekoeffizient wird mit Methylorange als Indikator zu hoch gefunden (1.0301 statt 1,0276). Die Resultate sind also ganz analog denjenigen, welche wir bei unseren Versuchen gefunden und in Tabelle IV schematisch gegeben haben; bei einer Vergleichung erinnert man sich, dass die in der Tabelle angeführten Zahlen die Koeffizienten der Baselösung bedeuten.

Jetzt versteht man auch die früheren Versuche Lunge's, wo er ungefähr denselben Koeffizienten mit Methylorange und Phenolphthalein gefunden hat, denn diese Versuche wurden mit Salzsäure und einer Natronlauge, die ein wenig Karbonat enthielt, ausgeführt (nach einigen von Lunge ausgeführten Titrierungen mit Phenolphthalein ohne Wegkochen der Kohlensäure muss der Natriumkarbonatgehalt ungefähr 4 % des Gesamtnatrons betragen) und dieser kleine Kohlensäuregehalt ist also hinreichend, um den Säurekoeffizienten bei der Methylorange-titrierung so zu erhöhen, dass durch Methylorange und Phenolphthalein derselbe Koeffizient erreicht wird.

Es ergibt sich also, dass der Satz, welchen Lunge in dem oben angeführten Zitat hervorhebt, dass es nicht zulässig sei, eine für einen Indikator eingestellte Normallösung ohne weiteres mit einem anderen Indikator zu verwenden, einer Erweiterung bedürftig ist. Wenigstens bei genauen Analysen ist es nicht zulässig, eine mit Methylorange eingestellte Normallösung ohne weiteres zu verwenden; man muss immer dafür Sorge tragen, bei den späteren Titrierungen denselben Kohlensäuregehalt zu haben wie bei der Einstellung. Die einfachste Weise, auf welche dieses erreicht werden kann, scheint uns die zu sein, immer in kohlensäuregesättigter Lösung bis zu Küster's »Normalfärbung« zu titrieren; eine Natronlauge muss daher vor der Schlusstitrierung mit Kohlensäure gesättigt werden, und die Einstellung einer Barytlösung lässt sich wahrscheinlich auf diese Weise nicht genau vornehmen. Unter diesen Umständen scheint es uns aber, dass die Vorteile des Methylorange dem Phenolphthalein gegenüber bei genauen Analysen sehr problematisch sind.

D. Über die Einstellung einer Normalsalzsäure durch Wägen der Chlorwasserstoffmenge oder durch gewichtsanalytische Bestimmung des Chlorgehalts.

Noch einen Punkt in der Lunge'schen Abhandlung müssen wir erwähnen. Am Schlusse seiner Besprechung der Anwendung von Soda für Säureeinstellung führt Lunge¹⁾ als Beweis für die Zuverlässigkeit der Soda als Urtitersubstanz an, dass eine Salzsäure, welche durch Einstellung mit Soda und Methylorange zu verschiedenen Zeiten die Koeffizienten 1,0301 und 1,0300 gegeben hatte, durch zwei gewichtsanalytische Chlorbestimmungen fast genau denselben Koeffizienten gab (1,0305 und 1,0296, Mittel 1,03005). In dem vorhergehenden Abschnitt der hier vorliegenden Abhandlung ist indessen mehrmals darauf aufmerksam gemacht worden, dass Methylorange und Phenolphthalein verschiedene Neutralpunkte anzeigen, und weiter, dass der durch Phenolphthalein gefundene dem wahren Neutralpunkt²⁾ sehr nahe liegt, während dieses bei Methylorange nur unter ganz bestimmten Verhältnissen (abhängig von dem Kohlensäuregehalt der zur Titrierung vorliegenden Flüssigkeit und von dem als Übergangsfarbe gewählten Farbenton) zutrifft. Für die hier in Rede stehende Salzsäure hat Lunge mit Methylorange den Koeffizienten 1,0301, mit Phenolphthalein dagegen 1,0276 gefunden (vergl. S. 176); man müsste dann sicherlich erwarten, dass die Chlorbestimmungen dem wahren Salzsäuregehalt, durch die Phenolphthaleintitrierung gefunden, und nicht dem 0,24% zu hohen Wert, welcher aus der Methylorangetitrierung hervorgeht, entsprechen würden. Dies ist aber nicht so, und diese sonderbare Tatsache muss dann wahrscheinlich darin ihre Erklärung finden, dass die Salzsäure durch ein wenig Chlorid verunreinigt gewesen sei. Obwohl diese Erklärung von vornherein als wahrscheinlich angenommen werden muss, haben wir doch durch einige Versuche der Frage näher zu treten gesucht.

Erstens haben wir durch die später zu erwähnende Methode den Chlorgehalt in der für die Versuche im Abschnitt B verwendeten Säure bestimmt. Der Säurekoeffizient, nach dem Chlorgehalt berechnet, erwies sich als 0,98960, die Durchschnittszahl der Natriumoxalateinstellungen betrug 0,99043. Während Lunge durch die Chlor-

1) l. c. S. 232.

2) Siehe Küster's oben öfters zitierte Abhandlungen.

bestimmung einen merkbar höheren Wert für die Säurestärke (1,03005) als durch die Sodaeinstellung mit Phenolphthalein als Indikator (1,0276) gefunden hatte, finden wir durch die Chlorbestimmung einen ein wenig zu niedrigen Wert (Lunge findet den Wert $\frac{1}{420}$ zu hoch, wir denselben $\frac{1}{1200}$ zu gering). Die kleine Abweichung bei unseren Bestimmungen rührt teils von Versuchsfehlern, teils auch davon her, dass wir bei der Chlorbestimmung genau die Chlormenge bestimmt, bei den Natriumoxalateinstellungen dagegen bis rosa Farbe, das heisst bis zum schwachen Überschuss von Natriumhydroxyd, titriert haben, und man ersieht leicht, dass ein Überschuss von einem Tropfen Natriumhydroxydlösung eine Erhöhung des Säurekoeffizienten von ungefähr $0,05 : 80 = \frac{1}{1600}$ bedeutet. Wir konnten aber ausserdem in unserer Salzsäure, allerdings nicht direkt, wohl aber nach dem Eindampfen (über Spiritusflamme) eine kleine Spur von Schwefelsäure nachweisen, welche natürlich bei den in den früheren Abschnitten erwähnten Bestimmungen ohne Bedeutung ist, während sie hier bei der Säureeinstellung durch eine Chlorbestimmung die Säurestärke zu schwach erscheinen lässt. Um dann mit ganz reiner Salzsäure operieren zu können, haben wir noch einen Versuch gemacht, indem wir zugleich die Säurestärke auf noch eine dritte, oft empfohlene Weise¹⁾, durch Wägen des einer gewogenen Wassermenge zugeleiteten Chlorwasserstoffs, bestimmt haben.

a) Die Darstellung der Salzsäure und Bestimmung der Säurestärke durch Wägen der absorbierten Chlorwasserstoffmenge.

Ein kleiner konischer Kolben (Rauminhalt zirka 150 cc) wurde mit einem zweimal durchlochtem Kork geschlossen; durch das eine Loch ging ein kleines, bis zum Boden des Kolbens reichendes Rohr, dessen Spitze dünn ausgezogen war und durch welches die Einleitung des Chlorwasserstoffes erfolgen sollte; durch das andere Loch ging ein kleines gebogenes Rohr, welches nur gerade durch den Kork reichte. Der verkorkte Kolben wurde zuerst leer gewogen, dann mit zirka 100 cc reinem Wasser versehen und wieder gewogen; schliesslich wurde der Chlorwasserstoff eingeleitet und danach die letzte Wägung vorgenommen;

¹⁾ Zum Beispiel J. Raschig: Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 578 (1904).

während jeder Wägung wurden die beiden offenen Rohre durch Kautschukschläuche mit Glasstöpfeln verschlossen. Der Chlorwasserstoff wurde durch Eintröpfeln von konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Salzsäure entwickelt und durch konzentrierte Schwefelsäure und Kalziumchlorid getrocknet. Erst wenn alle Luft ausgetrieben worden und der Chlorwasserstoff vollständig rein war, wurde derselbe in den kleinen Kolben geleitet, der in Eiswasser auf einer Wage angebracht war. Nachdem die kleine Luftmenge aus dem Zuleitungsrohr des Kolbens getrieben worden war, war die Absorption des Chlorwasserstoffes vollständig und das zweite Rohr konnte geschlossen werden. Die absorbierte Chlorwasserstoffmenge konnte durch Wägen auf 1 *cg* genau verfolgt werden; nach Beendigung der Chlorwasserstoffzuleitung wurde der Kolben stehen gelassen, bis gewöhnliche Temperatur erreicht war, bevor die letzte, genaue Wägung vorgenommen wurde.

Gewicht des leeren Kolbens	43,0360 <i>g</i>
" " " " und Wasser	142,7087 "
" " " " " " u. Chlorwasserstoff	146,3988 "
<hr/>	
Gewicht des Chlorwasserstoffs	3,6901 <i>g</i>

Der Kolbeninhalt wurde in einen genau justierten ¹⁾ 1-Literkolben gebracht, und sowohl der kleine Kolben, wie auch die beiden Glasröhren wurden mit Wasser gut nachgespült; danach wurde Wasser ungefähr bis zur Marke des Literkolbens zugesetzt und nach gutem Umschütteln und zweistündigem Stehenlassen in Wasser von genau 15° wurde schliesslich genau bis zur Marke mit Wasser nachgefüllt. Wir hatten dann eine Salzsäure, die in 1000 *cc* bei 15° 3,6901 *g* Chlorwasserstoff enthielt.

Im Anfang dieser Abhandlung (siehe Seite 159) ist erwähnt worden, dass die bei den titrimetrischen Einstellungen benutzten Büretten mit der 50 *cc*-Kugel der Säurebürette als Einheitsmafs kalibriert sind, und weiter, dass alle Bürettenablesungen auf die Temperatur 20° umgerechnet sind. Um den oben erwähnten Wert der Salzsäurestärke mit demjenigen der später beschriebenen Natriumoxalateinstellungen dieser Säure (siehe Seite 181) vergleichen zu können, ist es notwendig, zu

¹⁾ Das Wassergewicht bei 15° war 998,075, der Rauminhalt bei 15° war daher (Landolt und Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen [1894], S. 42) 1000,01 *cc*, welches als genau 1 Liter betrachtet werden konnte.

wissen, was die willkürlich gewählte Einheit 50 cc bei 20° in wahren Kubikzentimetern bedeutet.

Der Wasserinhalt der Kugel der Säureburette (Temperatur 18,5°) wurde mehrmals gewogen; die Mittelzahl betrug 50,078 g, woraus sich berechnen lässt¹⁾, dass der wahre Rauminhalt der Kugel bei 20° 50,206 cc beträgt und dass daher

$$1 \text{ cc (wahr)} = \frac{50}{50,206} \text{ cc (falsche) ist.}$$

Es ergibt sich jetzt folgendes:

1000 cc bei 15° = 1000,9 cc bei 20°²⁾ und 1000,9 cc (wahr) = 996,8 cc (falsche). In 996,8 cc (falschen, das heisst bei den titrimetrischen Einstellungen benutzten Kubikzentimetern) sind also 3,6901 g Chlorwasserstoff vorhanden (siehe Seite 180); die Säurestärke muss danach als

$$\frac{n}{10} \times \frac{1000 \times 3,6901}{996,8 \times 3,6458^3)} = 1,0154 \times \frac{n}{10}$$

bezeichnet werden.

b) Die Einstellung der Säure durch Natriumoxalat.

Diese Einstellungen wurden ganz wie früher beschrieben (siehe Seite 158) vorgenommen, und in Tabelle V sind die Resultate wiedergegeben. 100 cc der verwendeten Natriumhydroxydlösung entsprachen 100,78 cc der Salzsäure.

Tabelle V.

Die verwendete Natriumoxalatlösung in g	Die verbrauchte Säuremenge in cc	Die verbrauchte Natronmenge in cc	Temperatur ° C.	Die verwendete Oxalatlösung entspricht also einer bei 20° gemessenen Säuremenge in cc	Der Säurekoeffizient $\frac{n}{10} \times k$ (Die Säurestärke $\frac{n}{10} \times k$)	Die Erhitzungsweise des Natriumoxalats
0,5463	80,90	0,69	18,5	80,22	1,01566	Langsame Zersetzung (3 Stunden); alle Kohle wurde verbrannt; kein Karbonat war geschmolzen.
0,4973	73,37	0,40	18	73,00	1,01602	
0,6079	89,65	0,48	17,5	89,22	1,01618	Schnellere Zersetzung (¾ Stunden); alle Kohle wurde verbrannt; alles Karbonat war geschmolzen.
0,4973	73,25	0,28	18,5	72,99	1,01615	
Mittel 1,0160						

¹⁾ Landolt und Börnstein: l. c.

²⁾ Landolt und Börnstein: S. 39.

³⁾ Cl = 35,45, H = 1,008.

Da das verwendete Natriumoxalat einen Gehalt von $\frac{1}{12000}$ hygroskopischer Feuchtigkeit hat (siehe Seite 158), ist der Säurekoeffizient, durch Natriumoxalat gefunden:

1,0159.

c) Die Einstellung der Salzsäure durch gewichtsanalytische Bestimmung des Chlorgehalts.

80—90 cc der Salzsäure wurden abgemessen und mit dem halben Volumen Wasser verdünnt; der Chlorgehalt war danach ein solcher, dass 100 cc Flüssigkeit ungefähr 1 g Silberchlorid entsprachen (vergleiche Jean-Servais Stas: *Oeuvres complètes*¹⁾). Darauf wurde mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitratlösung ($n/3$) in kleinem Überschuss gefällt. Der Zusatz von Silbernitratlösung fand nur allmählich und unter sorgfältigem Umschütteln statt; die Fällung wurde bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Zutritt von weissem Lichte vorgenommen. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage wurde durch ein kleines Filter filtriert; das Silberchlorid, vor weissem Lichte geschützt, wurde erst durch Dekantieren, später auf dem Filter mit einer sehr verdünnten Silbernitratlösung säurefrei gewaschen; in einer solchen verdünnten Silbernitratlösung, die in 1 g Lösung nur 0,00006 g Silbernitrat enthält, ist nach Stas Silberchlorid ganz unlöslich. Hiernach wurde der von der schwachen Silbernitratlösung noch feuchte Niederschlag und das Filter in einem Filterwägegläschen (Reinhardt) gewogen und nach Trocknen bei 100° wieder gewogen. Die Differenz dieser beiden Wägungen gibt die Menge der anhaftenden Silbernitratlösung an und hieraus lässt sich die Silbernitratmenge berechnen, welche später von dem Chlorsilbergewicht zu subtrahieren ist²⁾.

Die Mutterlauge und die Waschflüssigkeit wurden noch einmal durch ein kleines Filter filtriert und auf dasselbe Filter wurde die geringe Menge Silberchlorid filtriert, die man durch Waschen der benutzten Gefässe mit ganz schwachem Ammoniakwasser und darauf folgende schwache Übersättigung der Lösung mit Salpetersäure erhielt. Auch hier wurde erst mit der schwachen Silbernitratlösung säurefrei und dann schliesslich zweimal mit Wasser gewaschen.

¹⁾ 1894. t. I, S. 816.

²⁾ Dass diese kleine Silbernitratmenge (0,0002 g) bei dem späteren Erhitzen im Chlorstrom auch Silberchlorid gibt und daher ihr Gewicht ändert, ist bei diesen kleinen Mengen ohne Bedeutung.

Das Erhitzen des Silberchlorids im Chlorstrom wurde auf gewöhnliche Weise vorgenommen, nachdem vorher die beiden für die Filtrierung benutzten Filter in dem Tiegel verbrannt waren.

Zwei Versuche haben auf diese Weise gegeben:

No. 1. 93,78 cc Salzsäure, bei 18,5° gemessen = 93,81 cc bei 20° gemessen, gaben 1,3650 g Silberchlorid; hieraus ergab sich der Säurekoeffizient 1,0148¹⁾.

No. 2. 83,84 cc Salzsäure, bei 20,5° gemessen = 83,83 cc bei 20° gemessen, gaben 1,2208 g Silberchlorid; hieraus ergab sich der Säurekoeffizient 1,0157.

Der Mittelwert der auf diese Weise bestimmten Säurekoeffizienten ist dann:

1,0153.

Wir haben also gefunden:

Säurekoeffizient, durch Natriumoxalat bestimmt . .	1,0159
« « Wägen des Chlorwasserstoffes	1,0154
« « den Chlorgehalt bestimmt .	1,0153

Die Natriumoxalateinstellungen haben also einen um zirka $\frac{1}{2000}$ höheren Wert als die beiden anderen Methoden ergeben; dieses hat aber, wie schon früher erwähnt (siehe S. 179) seinen Grund darin, dass wir bei den Natriumoxalateinstellungen bis zu schwachem rosa Farbton titriert haben. Hätten wir die andere Grenze, das Farbloswerden der Flüssigkeit, als Schlusspunkt unserer Titrierungen gewählt, so hätten wir bei jeder Titrierung noch einen Tropfen Säure benutzen müssen, und der Säurekoeffizient wäre dann zirka $\frac{1}{1600}$ kleiner, das heisst noch kleiner als der durch die beiden anderen Methoden gefundene, geworden.

Wir können diesen Abschnitt nicht schliessen, ohne die Aufmerksamkeit auf die alte, wohlbekannte, aber nicht immer beachtete Tatsache zu lenken, dass eine Titereinstellung nicht als einwandsfrei betrachtet werden kann, wenn man einen anderen Faktor bestimmt hat als den, welcher beim späteren Gebrauch der Titerflüssigkeit benutzt werden soll. Eine Einstellung von Salzsäure durch eine genaue Chlorbestimmung führt wohl zu ungefähr demselben Resultat wie eine titrimetrische Einstellung mit Phenolphthaleïn als Indikator; man muss sich aber von der Reinheit der verwendeten Salzsäure überzeugt haben, denn ein Chloridgehalt

¹⁾ Cl = 35,45, Ag = 107,93.

oder ein Schwefelsäuregehalt, welche die Brauchbarkeit der Salzsäure als Titerflüssigkeit sonst nicht beeinträchtigten, können Fehler hervorgerufen, kurz gesagt, man darf nicht den Chlorionengehalt bestimmen, wenn später der Wasserstoffionengehalt benutzt werden soll.

Wie aus dem hervorgehenden zu ersehen ist, hat die Einstellung durch Wägen des zugeleiteten Chlorwasserstoffes ungefähr dasselbe Resultat gegeben wie die Natriumoxalateinstellungen, aber auch gegen diese Methode lassen sich verschiedene Einwendungen ins Feld führen. Erstens bestimmt man bei der Einstellung die absolut genaue Säuremenge, bei dem späteren Gebrauch titriert man aber nie, bis die Säuremenge genau verbraucht ist, man benutzt immer zu wenig oder zu viel Säure, je nach der Art des Indikators; die Einstellung muss daher, um diesen Fehler zu beseitigen, titrimetrisch und mit demselben Indikator vorgenommen werden, welcher beim Gebrauch der Titerflüssigkeit benutzt werden soll. Weiter kommen bei der Einstellung der Salzsäure durch Wägen des Chlorwasserstoffes andere Messapparate zur Anwendung als die später zu verwendenden. Man möge diese Messapparate so genau, wie es sich nur tun lässt, ausmessen und mit den später zu benutzenden Büretten vergleichen, man hat hierbei doch immer mit Fehlerquellen zu kämpfen, welche beim Gebrauch derselbe Messapparate für die Einstellung wie für die spätere Verwendung der Titerflüssigkeit gar nicht existieren.

Carlsberg-Laboratorium, Valby, Kopenhagen, Dezember 1904.

Eine neue Methode zur Bestimmung der kohlensauren Magnesia in Kalksteinen.

Von

W. F. Koppeschaar.

In der Zuckerindustrie, sowie bei der Verarbeitung von Zuckerrohr und Zuckerrüben ist es von grosser Wichtigkeit, dass der Kalkstein so wenig Magnesia wie möglich enthält.

Da alle Kalksteine kohlensaure Magnesia enthalten und dieses kohlensaure Salz beim Brennen im Kalkofen, ebenso wie der kohlensaure Kalk, kaustisch wird, ist es notwendig bei der Auswahl zwischen verschiedenen Kalksteinsorten, sowie beim Eintreffen von einer oder mehreren Schiffs- oder Wagenladungen den Gehalt an Magnesia zu bestimmen.