Unsicherheiten. Die maßanalytische Soxhlet'sche Methode und diejenigen Methoden, bei denen das Cu_2O durch Filtrieren und Auswaschen gewonnen wird, sind daher allen andern Methoden der Zuckerbestimmung an Genauigkeit überlegen. Entfernt man vollends vor der Analyse durch Merkurinitrat die stickstoffhaltigen Stoffe und die Farbstoffe aus der Zuckerlösung, so kann man gravimetrisch oder maßanalytisch den Zucker genauer bestimmen als es mit Polarisation oder Gärung¹⁾ möglich ist.

Stuttgart (Ludwigsburg).

Oxalsäure mit Methylorange und mit Jodid-Jodat titrierbar.

Von

Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

Zu meiner Verwunderung finde ich selbst in den neuesten Büchern über Maßuntersuchungen, zum Beispiel in dem ausgezeichneten Werk von Beckurts und Lüning²⁾ immer noch die Angabe, dass Oxalsäure sich nicht mit Methylorange als Endanzeiger bestimmen lasse, weil sie eine zu schwache Säure sei. Dies ist ein so handgreiflicher Irrtum, dass man sich fragen muss, wie er entstanden sein mag. Es ist schon theoretisch wenig einleuchtend, dass eine Säure, die aus zwei Karboxylgruppen besteht, und zwar lediglich aus diesen Säuregruppen ohne hindernde Anwesenheit von Alkyl- oder Amidgruppen, eine schwache Säure sein soll. Aber der einfachste Versuch ergibt auch praktisch, dass die Oxalsäure auf Methylorange mit hoher Empfindlichkeit einwirkt, also keineswegs zu den schwachen Säuren zählt. Färbt man zum Beispiel 50 *ccm* destilliertes Wasser mit Methylorange gelb und setzt einen Tropfen 0,1 n-Oxalsäure hinzu, so rötet sich die Flüssig-

¹⁾ Über die Genauigkeit der Methoden von Trommer, Worm-Müller, Fehling-Soxhlet, Patein, Dufour und die der Polarisation und Gärung vergleiche die bedeutsamen Abhandlungen von Pflüger und Schöndorff in Pflüger's Archiv der ges. Physiologie 1908, Bd. 105 und 1908, Bd. 121.

²⁾ „Die Methoden der Maßanalyse“, 1913 bei Vieweg & Sohn, Braunschweig. Siehe zum Beispiel Seite 82: „Methylorange ist ein ausgezeichneter Indikator für die Titrierung der starken Mineralsäuren. Er ist aber nicht verwendbar bei organischen Säuren, selbst nicht bei Oxalsäure“; ferner auf Seite 100: „Will man Oxalsäure auf Soda einstellen, was der relativ geringen Stärke der Oxalsäure wegen mit Methylorange nicht möglich ist, . . .“.

keit fast ebenso stark, wie unter den gleichen Umständen durch einem Tropfen 0,1n-Salzsäure. Die Rötung verstärkt sich auch bei beiden Säuren fast in gleichem Maße, wenn ein zweiter und ein dritter Tropfen hinzugefügt werden.

Titriert man ferner Barytwasser mit Methylorange und 0,1 n-Oxalsäure, so kann man sich leicht davon überzeugen, dass der Farbumschlag ebenso plötzlich erfolgt, als wenn man Barytwasser mit 0,1 n-Salzsäure und Methylorange misst, ein Unterschied ist durchaus nicht wahrzunehmen. Dasselbe beobachtet man mit Kalkwasser, und wenn man kalkhaltiges Brunnenwasser mit Oxalsäure und Methylorange auf sein Säurebindungsvermögen (Alkalität, Gehalt an Bikarbonaten) untersucht, so wird man in den meisten Fällen gerade so gut zum Ziel gelangen, wie bei der Verwendung von Salzsäure. In den meisten Fällen — nicht in allen! Und der Unterschied zwischen den Fällen des Gelingens und denen des Misslingens deckt alsbald die Ursache auf, weswegen Oxalsäure sich nicht immer mit Methylorange in kalkhaltiger Lösung scharf messen lässt. Die nähere Untersuchung ergibt nämlich, dass die Schärfe der Endanzeige sich vermindert, sobald mehr Bikarbonat als Kalk vorhanden, das heisst wenn auch Alkalibikarbonat zugegen ist.

Dies führt uns nun zu der allgemein bekannten Tatsache, dass sich auch freies Alkali nicht mit Oxalsäure und Methylorange bestimmen lässt. Wir bemerken also hier einen Unterschied zwischen dem Verhalten der Alkalien und der Erdalkalien, und dieser beruht nicht etwa auf der Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit der entstehenden Salze (auch Magnesiumbikarbonat lässt sich ziemlich scharf titrieren), sondern offenbar auf der Fähigkeit der Oxalsäure, mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen, nämlich mit einem Atom und mit zwei Atomen des Alkalimetalles, zu bilden, während ihr diese Fähigkeit gegenüber den zweiwertigen Erdalkalimetallen nicht in gleichem Maße innewohnt. Solange also die ganze zugesetzte Menge der Oxalsäure durch Erdalkalien gebunden wird, tritt der Farbumschlag von Methylorange scharf ein, weil ein einziger überschüssiger Tropfen 0,1 n-Oxalsäure die Menge der Wasserstoffionen in der Flüssigkeit erheblich steigert. Denn Methylorange ist bekanntlich nichts anderes als ein »Reagens auf Wasserstoffionen«, wie Küster in seinen vorbildlichen Versuchen wohl zuerst ausgeführt hat.¹⁾ Bei Anwesenheit von Alkali dagegen bilden sich saure Oxalate, und die Menge der Wasserstoffionen wird dann nicht plötzlich genügend ver-

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **13**, 135 (1897).

mehrt, um einen scharfen Farbumschlag hervorzurufen, sondern sie steigt nur allmählich, und dementsprechend tritt auch nur allmählich eine Rötung des Farbstoffs ein.

Auf diese Tatsachen habe ich schon früher hingewiesen und auch angegeben, wie man sich bei Anwesenheit von Alkalien helfen kann, um mit Oxalsäure und Methylorange genau zu arbeiten. Da aber diese Veröffentlichungen einesteils nur ganz gelegentlich in einer Fussanmerkung ¹⁾, andernteils ausführlich nur in einer weniger in breitere Chemikerkreise dringenden Fachzeitschrift ²⁾ stattfanden und daher leicht übersehen werden konnten, so halte ich es für angezeigt, hier eingehender auf den Gegenstand zurückzukommen, und benutze gleichzeitig die Gelegenheit, um meine inzwischen gesammelten weiteren Erfahrungen bekanntzugeben.

Oxalsäure als Urtiterstoff.

Die Oxalsäure verdient nämlich nach meinen langjährigen Erfahrungen nicht das Misstrauen, mit dem sie in den letzten Jahrzehnten als »Urstoff« behandelt worden ist, zum wenigsten nicht bezüglich der Anforderungen, welche die grosse Praxis an einen Urstoff für Maßbestimmungen stellt. Man darf die Bequemlichkeit nicht unterschätzen, die sie für mancherlei Untersuchungsgebiete, zum Beispiel Wasseranalysen, gewährt, dass man durch einfache Abwägung in wenigen Minuten eine Urlösung für Basenmessung, für Sauerstoffmessung (Permanganat) und, wie weiter unten gezeigt werden soll, auch für unmittelbare Jodmessung herstellen kann. Diese dreifache Verwendung gestattet kein anderer Urstoff. Es kommt hinzu, dass Oxalsäure überaus leicht auf nichtflüchtige Verunreinigungen geprüft werden kann, indem man sie in einem gewogenen Tiegel über einer Sparflamme langsam verdampfen lässt. Auch dies ist ein Vorzug gegenüber fast allen anderen, bisher vorgeschlagenen Urstoffen.

Mit anscheinendem Recht hat man allerdings gegen die kristallisierte Oxalsäure eingewendet, dass sie im vollkommen lufttrockenen Zustande eine geringe Menge Wasser über den theoretischen Gehalt von 2 Molekeln hinaus enthält und somit einen etwas niedrigeren Wert hat, als die nach den heute geltenden Molekelgewichten gleichwertige

¹⁾ Diese Ztschrft. **45**, 575 (1906).

²⁾ Zentralblatt für die Zuckerindustrie **15**, Nr. 2 (1906). Diese Fachzeitschrift gehört nicht zu denen, über deren Inhalt im Chemischen Zentralblatt referiert wird.

Menge Natriumoxalat nach Sørensen. Und schliesslich ist noch der landläufigste Einwand zu erwähnen, dass die Kristalle der wasserhaltigen Oxalsäure leicht an der Luft verwittern, diejenigen der wasserfreien (sublimierten) wie auch die durch Erhitzung entwässerte Oxalsäure leicht Feuchtigkeit anziehen.

Diesen Bedenken gegenüber möchte ich einige Erfahrungen anführen, die ich mit kristallisierter Oxalsäure verschiedenen Alters und verschiedener Herkunft gesammelt habe. Selbstverständlich kommen nur solche Proben zur Verwendung als Urstoff in Betracht, die sich als rein und aschenfrei oder wenigstens als nahezu aschenfrei (etwa unter 0,01 % Asche) erweisen, doch erhält man Oxalsäure, die diesen Anforderungen entspricht, schon seit mehr als 20 Jahren von den bekannten Fabriken, die sich mit der Herstellung von Stoffen »zur Analyse« befassen. Kürzlich nahm ich Gelegenheit, drei Proben solcher Oxalsäuren unter sich und mit Natriumoxalat nach Sørensen zu vergleichen, und zog dabei weiter noch eine als chemisch rein bezeichnete, aber sehr grob kristallisierte Oxalsäure hinzu.

Diese fünf Stoffe wurden in solchen Einzelmengen abgewogen, dass etwas mehr als 100 *ccm* einer ungefähren 0,1 n-Permanganatlösung bis zum Eintritt der Endfärbung erforderlich waren. Sie wurden in wenig Wasser unter Zusatz von je 5 *ccm* 9,2 n-Schwefelsäure gelöst, und dann wurde eine geringe Menge (etwa je 0,01 *g*) zerriebenes Manganosulfat zugesetzt, damit die Einwirkung des Permanganats ohne Erwärmung vor sich gehen konnte. 100 *ccm* Permanganatlösung wurden mittels Pipette, der Rest aus einer Bürette zugesetzt, bis ein Tropfen eine, wenigstens 1 Minute lang nicht abblassende, deutliche Rotfärbung erzeugte. Da, abgesehen von der Permanganatlösung, nur 5 bis 10 *ccm* reinstes destilliertes Wasser¹⁾ und 5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure zugegen waren, so erwies sich die Endfärbung in besonders angestellten Vorversuchen als sehr beständig. Um aber die Genauigkeit der EndEinstellung noch erheblich gegen das gewöhnliche Verfahren zu steigern, wurde der kleine Überschuss von Permanganat durch Zusatz von Jodkalium, Jodzinkstärke und 0,01 n-Thiosulfatlösung auf das genaueste gemessen und vom Gesamtverbrauch abgezogen. Das Wirkungsgewicht der Oxalsäure beträgt heute 6,8024 *g/l* = 0,1 n. Es entsprechen also 0,63024 *g* kristallisierte Oxalsäure in völlig reinem und trockenem Zustande 100 *ccm* 0,1 n-Lösung. In den folgenden Aufstellungen ist jedesmal berechnet, wie viel Kubik-

¹⁾ Es wurde nur Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum verwendet.

zentimeter Permanganat 100 *ccm* 0,1 n-Lösung entsprechen, unter der Voraussetzung, dass die gerade verwendete Oxalsäure genau der Formel $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspreche.

Reihe I. Oxalsäure B 1 von 1897, für Analyse.

1.	0,6308 g = 100,66 <i>ccm</i> KMnO_4 ,	also 100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,57 <i>ccm</i>
2.	0,6324 g = 100,925 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,58 <i>ccm</i>
3.	0,6309 g = 100,75 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,64 <i>ccm</i>
4.	0,6327 g = 100,97 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,58 <i>ccm</i>
5.	0,6305 g = 100,64 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,60 <i>ccm</i>
		<u>Mittel . . . 100,594 <i>ccm</i></u>

Reihe II. Oxalsäure Z von 1900, für Analyse.

6.	0,6332 g = 101,04 <i>ccm</i> KMnO_4 ,	also 100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,57 <i>ccm</i>
7.	0,6325 g = 100,95 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,59 <i>ccm</i>
		<u>Mittel . . . 100,580 <i>ccm</i></u>

Reihe III. Oxalsäure K von 1905, für Analyse.

8.	0,6328 g = 100,975 <i>ccm</i> KMnO_4 ,	also 100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,57 <i>ccm</i>
9.	0,6317 g = 100,83 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,60 <i>ccm</i>
		<u>Mittel . . . 100,585 <i>ccm</i></u>

Reihe IV. Oxalsäure S von 1906, chemisch rein; gab eine spurenweise trübe wässrige Lösung.

10.	0,6323 g = 100,965 <i>ccm</i> KMnO_4 ,	also 100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,63 <i>ccm</i>
11.	0,6334 g = 101,11 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,61 <i>ccm</i>
		<u>Mittel . . . 100,620 <i>ccm</i></u>

Reihe V. Natriumoxalat K von 1915, nach Sörensen.

(Das Wirkungsgewicht beträgt 0,6700 g für 100 *ccm* 0,1 n-Lösung.)

12.	0,6703 g = 100,80 <i>ccm</i> KMnO_4 ,	also 100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,75 <i>ccm</i>
13.	0,6711 g = 100,78 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,61 <i>ccm</i>
14.	0,6713 g = 100,915 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,72 <i>ccm</i>
15.	0,6747 g = 101,41 <i>ccm</i> < <	100 <i>ccm</i> 0,1 n = 100,70 <i>ccm</i>
		<u>Mittel . . . 100,695 <i>ccm</i></u>

der Permanganatlösung.

Diese Ergebnisse sind lehrreich. Zunächst zeigen sie, dass sich kristallisierte Oxalsäure viele Jahre lang in Flaschen

mit Glasstopfen aufbewahren lässt, ohne Neigung zur Verwitterung zu zeigen. Alle vier Proben sind, in einem Schrank eingeschlossen, in den Sommern wochenlang Wärmegraden von wenigstens 30°C . ausgesetzt gewesen. Es soll damit allerdings nicht gesagt sein, dass Oxalsäure diese Wärme, an freier Luft liegend, ebenfalls ohne Verwitterung längere Zeit verträgt; für kurze Zeit habe ich es wiederholt festgestellt, und es zeigte sich sogar, dass man sehr feine, völlig lufttrockene Kristalle von Oxalsäure einen Tag lang über Chlorkalzium im Trockner stehen lassen kann, ohne dass eine Gewichtsabnahme oder der Beginn einer Verwitterung unter dem Mikroskop bemerklich wird. Die Furcht vor der Verwitterung ist also, so weit es sich um Gegenden mit gemäßigter Sommerwärme handelt, bei sorgfältiger Aufbewahrung der Oxalsäure nicht gerechtfertigt.

Die drei Proben «für Analyse» enthielten so wenig Asche, dass nach Verflüchtigung von je 3 g jeder einzelnen, also im ganzen von 9 g, der Quarztiegel nur um 0,2 mg an Gewicht zugenommen hatte. Die chemisch reine Probe S (nicht für Analyse) zeigte dagegen bei Verflüchtigung von je 2 g einen Aschengehalt von 0,13, beziehungsweise 0,115%, der im wesentlichen aus Kalk bestand. Die bei der Auflösung von 63 g dieser Säure zu 1000 ccm anfänglich auftretende feine Trübung von Kalziumoxalat verschwand nach einigen Tagen von selbst, indem das Salz sich in dem grossen Überschuss an freier Oxalsäure auflöste. Mit Schwefelsäure (wie bei obigen Versuchen) trat sofort klare Auflösung ein. Übrigens übt eine Verunreinigung mit geringen Mengen Kalziumoxalat keinen Einfluss auf den Permanganatverbrauch aus, da das Molekulargewicht von $\text{CaC}_2\text{O}_4 = 128$ demjenigen von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 126$ sehr nahe liegt. Auch ein Kristallwassergehalt, entsprechend der Formel $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 137$, ändert hieran nichts wesentliches. Da nun der Mehrwert der aschenhaltigen Probe im höchsten Falle nur 0,04% gegenüber den aschenfreien Oxalsäuren betrug, so ergibt sich aus den Versuchen noch eine weitere bemerkenswerte Tatsache. Die aschenhaltige Säure war nämlich seit neun Jahren in Menge von etwa 1 kg in einer doppelten Papierdüte im Schranke aufbewahrt worden, und für die obige Untersuchung wurden die feinsten Kristalle, die wohl am leichtesten Spuren der Verwitterung zeigen mussten, abgesiebt. Man bemerkt also, dass selbst diese Art der Aufbewahrung keinen für gewöhnlich in Betracht kommenden Einfluss gehabt hat.

Die Übereinstimmung der drei analysenreinen Oxalsäuren ist eine

vollständige, da die Abweichungen der sämtlichen 9 Messungen innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler liegen, unter denen auch der etwaige Wägungsfehler von 0,05 *mg* mit eine Rolle spielt. Da bei der langjährigen Aufbewahrung jede Spur anhängender Feuchtigkeit selbst durch die besten Glasschliffe längst verdunstet sein musste, und auch flüchtige Verunreinigungen (Ammoniak, Chlor) in den Proben nicht nachweisbar waren, da ferner die mikroskopische Untersuchung keine Spuren von Verwitterung zeigte, so kann die Übereinstimmung der drei Proben kaum als eine nur zufällige angesehen werden. Mithin ist es um so auffälliger, dass das Natriumoxalat rund 0,1 % höher titrierte, obwohl es vor der Abwägung nicht bei 100° getrocknet wurde und daher (nach Sörensen) noch etwa $\frac{1}{10\,000} = 0,01\%$ Feuchtigkeit enthielt¹⁾. Man nimmt heute wohl allgemein an, dass die Zusammensetzung des nach Sörensen's Vorschriften von Kahlbaum hergestellten Natriumoxalats genau der Formel $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entspricht, weil sich zwischen den mit diesem Salz und mit wasserfreiem Natriumkarbonat ermittelten Titern genaue Übereinstimmung ergeben hat²⁾. Von der kristallisierten Oxalsäure glaubt man demzufolge, weil sie sich stets als niedriger im Werte zeigt, dass sie Wasser (Mutterlauge) einschliessen oder hygroskopisches Wasser an ihrer Oberfläche binden muss. Betrachte ich nun von diesem Gesichtspunkt aus die drei von mir untersuchten analysenreinen Oxalsäuren, so ergibt sich folgendes.

Die drei Proben wiesen sehr verschiedene Kristallgrössen auf. B 1 bestand durchschnittlich aus mindestens (bei gleicher Gestalt) zehnmal so langen, also tausendmal so schweren Kristallen wie Z, und K stand ungefähr zwischen diesen beiden in der Mitte. Folglich enthielt das gleiche Gewicht bei Z die zehnfache Oberfläche, wie bei B 1. Nimmt man an, dass die Menge des verdichteten Wasserdampfes immer (das heisst bei grossen wie bei kleinen Kristallen) der Oberfläche entspricht, so zieht die am feinsten kristallisierte Oxalsäure Z zehnmal so viel Feuchtigkeit aus der Luft an, wie die grösste B 1, und diese Abweichung könnte sich in bezug auf den Wirkungswert beider nur dadurch wieder ausgleichen, dass die gröberen Kristalle eine um das gleiche Gewicht geringere Menge Wasser von der Mutterlauge einschliessen. Es kommt mir nicht recht wahrscheinlich vor, dass dieser Ausgleich sich so genau vollziehen sollte, um bei drei so verschiedenen Proben, wie es die vor-

¹⁾ Diese Ztschrft. 45, 225 (1906).

²⁾ Diese Ztschrft. 44, 171 (1905).

liegenden sind, genau den gleichen Wirkungswert zu erhalten. Ich neige mich eher zu der Ansicht, dass die Vermutungen — denn nur um solche handelt es sich — wegen des überschüssigen Wassergehalts der kristallisierten Oxalsäure fehlgehen und deren Minderwert auf andere, noch nicht erforschte Ursachen zurückzuführen ist, dass er vielleicht sogar überhaupt nicht vorhanden ist, sondern vielmehr das Natriumoxalat einen «Überwert» zeigt. Ein solcher Fall stände nicht einzig da, denn er fände in dem bekannten, auch bei dem heutigen herabgesetzten Atomgewicht des Chroms noch bestehen gebliebenen Überwert des Kaliumdichromates sein Gegenstück. Leider lässt sich zwischen Chromsäure und Oxalsäure eine unmittelbare Umsetzung nach einfachen Verhältnissen nicht durchführen¹⁾, ich bin aber durch Vergleichen auf Umwegen, über die ich später zu berichten gedenke, wenn sie noch weiter durchgeführt sind, zu der Ansicht gekommen, dass wahrscheinlicher Natriumoxalat, ähnlich wie Kaliumdichromat, einen Überwert zeigt, als Oxalsäure einen Minderwert. Dann würde allerdings auch Natriumkarbonat zu den überwertigen Stoffen hinzutreten, aber dieser Körper verdient ohnehin kaum das bisher ihm geschenkte Vertrauen, und Sørensen stellte bereits fest, dass sich in dem Natriumkarbonat bestenfalls ein Mindergehalt an Kohlensäure gegen einen ohne Kohlensäureverlust nicht austreibbaren Wassergehalt ausgleicht, dass also wahrscheinlich ein genau der Formel Na_2CO_3 entsprechender Stoff nicht dargestellt werden kann²⁾.

Es sei noch bemerkt, dass ich die beiden Oxalsäuren B 1 und Z im Oktober 1902 mit frisch umkristallisiertem Kaliumpermanganat verglich. Hierbei wurden jedesmal etwa 2 g Oxalsäure in 100 ccm Wasser unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure allmählich mit etwa 1 g Permanganat versetzt. Da 63,024 Teile der Säure 31,606 Teilen KMnO_4 entsprechen, so verblieb zuletzt ein kleiner Überschuss von Oxalsäure in der Lösung, der mit genau eingestellter Permanganatlösung bestimmt wurde. Es ergab sich bei diesem Verfahren in wiederholten Versuchen, dass die beiden Proben Oxalsäure genau in dem berechneten Verhältnis von 1,9940 zu dem umkristallisierten Permanganat standen, während die besten Proben gekauften Permanganates «in grossen Kristallen» (die reinste Sorte!) nur das Verhältnis 1,993 erreichten.

1) Eine verwickelte Umsetzung, bei der nur ungefähr die Hälfte der Oxalsäure oxydiert wird, habe ich wiederholt durchforscht, ohne zu bestimmten Verhältnissen kommen zu können.

2) Diese Ztschrift. 44, 156 (1905).

Oxalsäure als Normalsäure.

Nach dieser Abschweifung komme ich auf meinen Hauptgegenstand zurück. Wie man mit Oxalsäure bei Anwesenheit von Alkalien mit Methylorange titriert, habe ich oben schon im Grundsatz angegeben: Die Oxalsäure muss gezwungen werden, sich vollständig mit Erdalkalien zu verbinden, damit keine Gelegenheit zur Entstehung saurer Alkalioxalate gegeben ist. Hierzu bietet sich ein sehr einfacher Weg, nämlich die Zusetzung überschüssiger, gegen Methylorange neutraler Kalksalze starker Säuren, zum Beispiel Chlorkalziumlösung oder Gipswasser. Es bildet sich dann unlösliches Kalziumoxalat, und die gleichwertige Menge Salzsäure oder Schwefelsäure wird frei. Eigentlich besteht das Verfahren somit in einem sofortigen Austausch der zugesetzten Oxalsäure gegen Salzsäure oder Schwefelsäure, und so versteht es sich denn auch leicht, dass unter diesen Umständen die anwesenden Alkalien kein Hindernis für die scharfe Endanzeige des Methylorange mehr bilden.

Immerhin sind noch verschiedene Fragen zu beantworten, bevor die Brauchbarkeit des Verfahrens als feststehend gelten kann. Die erste Frage lautet: Findet die Bildung von Kalziumoxalat trotz der gleichzeitigen Entstehung freier Mineralsäure schnell genug statt, um die praktische Verwertung der Umsetzung für Messzwecke zu ermöglichen? Die Antwort hierauf ist eigentlich schon vorweggenommen; denn wäre dies nicht der Fall, so würde eben ein scharfer Farbenumschlag nicht eintreten können. Bei der Titrierung von Ätzalkalien entsteht freie Säure überhaupt nicht, sondern man kann annehmen, dass sich zuerst Alkalioxalat bildet und sofort mit dem Kalksalz umsetzt. Aber auch die Umsetzung der kohlensauren Alkalien oder zum Beispiel des Borax verläuft ohne Zweifel so, dass zunächst Kohlensäure und Borsäure durch Oxalsäure aus den Salzen verdrängt werden, und diese schwachen Säuren vermögen selbst in grösserer Menge die glatte Umsetzung des Kalksalzes nicht zu stören, weil das entstehende Kalziumoxalat in ihnen so gut wie unlöslich ist. Die Frage gilt also eigentlich nur für den Zustand bei Beendigung der Titrierung, wenn kein Alkalisalz einer schwachen Säure mehr vorhanden ist, aus dem sich Alkalioxalat bilden könnte. Denn in diesem Augenblick ist — abgesehen von der geringen Wirkung der Kohlensäure oder Borsäure auf das Methylorange — immer noch keine saure Reaktion, kein Farbenumschlag eingetreten: Erst der nächste Tropfen Oxalsäure soll imstande sein, dies zu bewirken, und er würde dies nicht tun, wenn die Oxalsäure das neutrale Kalksalz nicht zu zerlegen und freie Mineralsäure

daraus zu erzeugen vermöchte. Tatsächlich besitzt nun die Oxalsäure diese Fähigkeit, und dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Kalziumoxalat in stark verdünnter Salzsäure weit weniger löslich ist, als zum Beispiel Kalziumphosphat. Die Umsetzung

vermag also in genügendem Maße vor sich zu gehen, ehe sie durch Anhäufung der entstehenden freien Salzsäure zum Stillstand kommt. Bemerkenswert ist hierbei noch folgendes:

Wenn man, wie schon oben erwähnt, gleiche Mengen mit Methylorange gefärbtes destilliertes Wasser mit gleichwertigen, sehr geringen Mengen Salzsäure und Oxalsäure versetzt, so beobachtet man einen kleinen, aber deutlich wahrnehmbaren Unterschied in der Rötung, und zwar ist diese bei der Salzsäure stärker. Fügt man nun zu dem oxalsäurehaltigen Wasser einige Tropfen Chlorkalziumlösung, die gegen Methylorange neutral ist, so beobachtet man noch keinen völligen Ausgleich der Rötung, und es läge hiernach der Schluss nahe, dass obige Behauptung unrichtig sei. Jedoch liegt das Ausbleiben des Erfolges nur daran, dass in der stark verdünnten Lösung die Fällung des Kalziumoxalates nur sehr langsam eintritt. Beschleunigt man sie, indem man eine geringe Menge, bei einer vorherigen Titrierung ausgeschiedenes Kalziumoxalat zur Anregung der Kristallisation einrührt, so verstärkt sich die Rötung, so dass sie nun der durch die gleichwertige Menge Salzsäure erzeugten völlig gleich ist. Man kann also hieraus schliessen, dass der durch Wechselzersetzung von Alkalioxalat mit Kalksalz entstehende Niederschlag es ermöglicht, dass auch ein einziger, überschüssig zugesetzter Tropfen Oxalsäure¹⁾ sofort Kalziumoxalat und freie Salzsäure bildet und somit alsbald zur starken Rötung des Methylorange Anlass gibt. Erst diese Mitwirkung des Niederschlages führt also zu dem vollen Erfolg, sonst würde der Farbenumschlag zwar viel schärfer, als bei Alkalilösungen, ohne Gegenwart von Kalksalz, aber doch nicht ganz so scharf wie bei der Messung mit Salzsäure sein. Merkwürdig ist es übrigens, dass die Färbung durch den Niederschlag oder die Trübung häufig noch lebhafter erscheint. Fügt man bei den oben erwähnten Vergleichsversuchen zum Schluss der salzsäurehaltigen Flüssigkeit noch die gleiche Anzahl Tropfen Chlorkalziumlösung hinzu, wie vorher der oxalsäurehaltigen, so blässt die Rötung bei der Salzsäure

¹⁾ Es ist hier immer von 0,1 n-Lösungen die Rede.

ein wenig ab (bekanntlich wird der Ton des Methylorange durch Erdalkalien mehr fleischfarbig) und die oxalsäurehaltige Mischung erscheint nun ihrerseits etwas rötlicher. Dieser Versuch gelingt jedoch — im Gegensatz zu den vorhergehenden — nicht immer, und diese mir unerklärliche Erscheinung hängt wohl von der gerade verwendeten Sorte Methylorange ab. Die Eigenschaften verschiedener Proben dieses Farbstoffs wechseln bei genauer Beobachtung nicht unerheblich, so habe ich Proben gefunden, die nach der Rötung stets merklich wieder abblassten, also langsam reagierten, ähnlich wie dies eine sehr auffallende, aber meines Wissens nirgends in Abhandlungen oder Werken erwähnte Eigenschaft des geröteten Phenolphthaleins ist, wenn schwache Säuren zugegen sind.

Eine zweite Frage, die bei der Verwendung der Oxalsäure auftaucht, geht dahin, ob der entstehende Niederschlag von Kalziumoxalat genau der Formel CaC_2O_4 entspricht, oder ob er überschüssige Oxalsäure oder überschüssigen Kalk mit sich niederreißt. Wäre letzteres der Fall, so würde dies die Genauigkeit der Messung natürlich beeinträchtigen.

Da die Messung von Alkalien mit Oxalsäure und Methylorange ohne Zusatz von Kalksalz nicht durchführbar ist, so muss man die Frage entweder durch Titrierung von Alkalien mittels Phenolphthaleins mit und ohne Kalksalz beantworten, oder durch Vergleichung von Salzsäure mit Oxalsäure gegenüber Erdalkalihydroxyden mit Methylorange als Endanzeiger. Endlich kann man noch einen Mittelweg zwischen beiden wählen. Ich habe zur genauen Aufklärung alle diese Wege benutzt und miteinander verbunden, wie die folgenden Versuche zeigen.

Messung von Alkalilaugen mit Oxalsäure und Salzsäure.

6,302 g Oxalsäure K für Analyse wurden zu 1000 ccm gelöst und mit einer durch Verdünnung hergestellten, ungefähr 0,1-normalen Salzsäure verglichen mit Hilfe einer Kalilauge, die durch Auflösung von mit Alkohol gereinigtem Kali in Leitfähigkeitswasser frisch hergestellt worden war.

Die Messungen wurden bei diesen und allen folgenden Untersuchungen so ausgeführt, dass beide Säuren mit einer und derselben Pipette, das Alkali mit einer anderen Pipette gemessen und der noch erforderliche geringe Rest von Säure oder Alkali aus einer kleinen, sehr genau geteilten Bürette von 10 ccm Inhalt hinzugefügt wurde. Dieses Verfahren ist nicht nur genauer, als die Titrierung aus einer

grossen Bürette, sondern auch bequemer, und gestattet die Verwendung grösserer Flüssigkeitsmengen, ohne dass man dazu besondere Vorrichtungen (zum Beispiel Wägebüretten oder dergleichen) nötig hätte. Schon die oben angeführten Vergleichen der verschiedenen Oxalsäuren zeigen, eine wie hohe Gleichmässigkeit der Ergebnisse man auf diese Art bei einiger Übung zu erreichen vermag, wofern nur die Endanzeige scharf genug ist. Hierin kommen leider Phenolphthalein und Methylorange der Jodstärke nicht annähernd gleich, und so ist es nicht verwunderlich, wenn die Abweichungen hier etwas grösser sind. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Zusätze genau in der angegebenen Reihenfolge stattfanden. Von den Endanzeigern wurden stets genau gleiche Mengen verwendet.

Reihe VI. 0,1n-Oxalsäure, beziehungsweise 0,1n-Salzsäure,
Kali und Phenolphthalein.

16.	50 ccm Ox.	+ 50 ccm KOH	+ Phen.	+ 0,55 ccm KOH	= 50,55 ccm KOH,	
17.	50 "	"	+ 50 "	"	+ 0,58 " "	= 50,58 " "
18.	50 "	"	+ 50 "	"	+ 0,60 " "	= 50,60 " "
19.	50 "	"	+ 50 "	"	+ 0,60 " "	= 50,60 " "
<u>Mittel .</u>					<u>50,58 ccm KOH.</u>	
20.	50 ccm HCl	+ 50 ccm KOH	+ Phen.	+ 0,48 ccm KOH	= 50,48 ccm KOH,	
21.	50 "	"	+ 50 "	"	+ 0,47 " "	= 50,47 " "
22.	50 "	"	+ 50 "	"	+ 0,46 " "	= 50,46 " "
<u>Mittel .</u>					<u>50,47 ccm KOH.</u>	
23.	50 ccm Ox.	+ 50 ccm KOH	+ 3 ccm CaCl ₂	+ Phen.		
		+ 0,59 ccm KOH			= 50,59 ccm KOH	
24.	50 ccm Ox.	+ 50 ccm KOH	+ 3 ccm CaCl ₂	+ Phen.		
		+ 0,55 ccm KOH			= 50,55 ccm KOH.	
<u>Mittel .</u>					<u>50,57 ccm KOH.</u>	
25.	50 ccm Ox.	+ 3 ccm CaCl ₂	+ 50 ccm KOH	+ Phen.		
		+ 0,38 ccm KOH			= 50,38 ccm KOH,	
26.	50 ccm Ox.	+ 3 ccm CaCl ₂	+ 50 ccm KOH	+ Phen.		
		+ 0,38 ccm KOH			= 50,38 ccm KOH,	
<u>Mittel .</u>					<u>50,38 ccm KOH.</u>	

Diese Reihe lehrt folgendes:

1. Die Stärke der beiden Säuren verhält sich wie 50,58 zu 50,47, es sind also

VI. 100 ccm Ox. = 100,22 ccm HCl (Phen. + KOH).

2. Wird Oxalsäure annähernd mit Kali neutralisiert und mit überschüssigem Chlorkalzium gefällt, so findet eine glatte Umsetzung ohne

Nebenvorgänge statt, das Ergebnis (50,57) ist dasselbe, wie ohne Chlorkalzium (50,58).

3. Wird Oxalsäure mit überschüssigem Chlorkalzium gefällt und erst **nachher** neutralisiert, so nimmt der Niederschlag überschüssige Oxalsäure auf, und das Ergebnis (50,38) fällt erheblich (im vorliegenden Fall um etwa 0,40 ccm auf 100 ccm) zu niedrig aus. Der so erhaltene Niederschlag ist viel körniger als der nach der Sättigung mit Kali entstehende und unter dem Mikroskop deutlich kristallinisch. — Im folgenden wird also nur noch mit vorheriger annähernder Sättigung der Oxalsäure gearbeitet werden.

Reihe VII. Dieselbe Oxalsäure bzw. Salzsäure mit Kali, Phenolphthalein und Chlorkalzium (45% Überschuss).

27.50ccm Ox.	+ 50ccm KOH	+ 1,5ccm CaCl ₂	+ Phen.	+ 0,62ccm KOH	= 50,62ccm KOH
28.50 "	" + 50 "	" + 1,5 "	" + "	" + 0,64 "	" = 50,64 "
29.50 "	" + 50 "	" + 1,5 "	" + "	" + 0,65 "	" = 50,65 "
Mittel . .					50,64ccm KOH
30.50ccm HCl	+ 50ccm KOH	+ 1,5ccm CaCl ₂	+ Phen.	+ 0,51ccm KOH	= 50,51ccm KOH
31.50 "	" + 50 "	" + 1,5 "	" + "	" + 0,53 "	" = 50,53 "
32.50 "	" + 50 "	" + 1,5 "	" + "	" + 0,55 "	" = 50,55 "
Mittel . .					50,53ccm KOH

Hier wurde eine Chlorkalziumlösung verwendet, von welcher 1,05 ccm den 50 ccm 0,1 n-Oxalsäure entsprach; der zugesetzte Überschuss betrug also 45%. Um jeden etwaigen Einfluss dieser Lösung auf den Neutralpunkt auszuschalten, wurde auch der Salzsäure die gleiche Menge Chlorkalzium zugesetzt. — Der Unterschied zwischen den beiden Säuren beträgt auch hier, wie in Reihe VI, 0,11 ccm auf 50,5 ccm, also sind

VII. 100 ccm Ox. = 100,22 ccm HCl (Phen. + KOH + CaCl₂).

Reihe VIII. Dieselbe Oxalsäure bzw. Salzsäure mit Kali, Methylorange und Chlorkalzium (45% Überschuss).

33.50ccm Ox.	+ 50ccm KOH	+ 1,5ccm CaCl ₂	+ Meth.	+ 0,04ccm KOH	= 50,04ccm KOH
34.50 "	" + 50 "	" + 1,5 "	" + "	" + 0,04 "	" = 50,04 "
Mittel . .					50,04ccm KOH
35.50ccm HCl	+ 50ccm KOH	+ 1,5ccm CaCl ₂	+ Meth.	+ 0,04ccm HCl	= 49,96ccm KOH
36.50 "	" + 50 "	" + 1,5 "	" + "	" + 0,04 "	" = 49,96 "
Mittel . .					49,96ccm KOH

Der Unterschied zwischen den beiden Säuren beträgt hier 0,08 ccm auf 50,5 ccm, also sind

VIII. 100 ccm Ox. = 100,16 ccm HCl (Meth. + KOH + CaCl₂).

Der Unterschied für die Oxalsäure bei Phenolphthalein einerseits und Methylorange andererseits beträgt also nur 0,06 *ccm* auf 100 *ccm*, er fällt mithin für gewöhnliche Untersuchungen in die Fehlergrenzen.

Bemerkt sei noch, dass die Empfindlichkeit des Phenolphthaleins bei dem Zusatz von Chlorkalzium (namentlich in Reihe VII und bei Salzsäure) merklich verringert war, während sie bei Methylorange unverändert blieb. —

Zu einer anderen Zeit wurden mit einer genau hergestellten 0,1 n-Oxalsäure und einer annähernd gleich verdünnten Salzsäure folgende Untersuchungen angestellt. Zum Abschluss der Messungen wurde hier der Einfachheit halber aus einer Bürette stets 0,1 n-Salzsäure zugesetzt, auch zu den oxalsäurehaltigen Mischungen. Nach den Ergebnissen der voranstehenden Versuchsreihen wird man verstehen, dass dies die Beweiskraft der Versuche nicht vermindert. Für die kleinen, hierzu erforderlichen Zusatzmengen spielte auch die geringe Abweichung in der Stärke der beiden Säuren keine Rolle.

Reihe IX. 0,1 n-Oxalsäure bzw. Salzsäure mit Kalkwasser und Methylorange.

37. 20 <i>ccm</i> HCl + 50 <i>ccm</i> Kalkw. + Meth. + 1,65 <i>ccm</i> HCl	= 21,65 <i>ccm</i> HCl
38. 20 " " + 50 " " + " + 1,65 " "	= 21,65 " "
39. 20 " Ox. + 50 " " + " + 1,74 " "	= 21,74 <i>ccm</i> Ox.
40. 20 " " + 50 " " + " + 1,74 " "	= 21,74 " "
41. 20 " " + 50 " " + " + 1,77 " "	= 21,77 " "
42. 20 " HCl + 50 " " + " + 1,64 " "	= 21,64 " "
43. 20 " " + 50 " " + " + 1,63 " "	= 21,63 " "
Mittel . . .	21,75 <i>ccm</i> Ox. = 21,64 <i>ccm</i> HCl

Die Wiederholung mit Salzsäure am Schluss soll gegen etwaige Ungleichmäßigkeit des Kalkwassers Sicherheit bieten, da dieses mit der Pipette aus einer Flasche entnommen wurde, die vorher nicht umgeschüttelt werden durfte. — Der Unterschied zwischen den beiden Säuren beträgt 0,11 *ccm* auf 21,7 *ccm*, also sind

IX. 100 *ccm* Oxals. = 99,49 *ccm* HCl (Meth., Kalkwasser).

Reihe X. Dieselbe Oxalsäure und Salzsäure mit Kaliumkarbonat (Wartha-Mischung), Methylorange und Chlorkalzium.

44.	20ccm HCl	+ 20ccm K.	— K.	+ 1ccm CaCl ₂	+ Meth.	+ 0,21ccm HCl	= 20,21ccm HCl									
45.	20	"	"	+ 20	"	"	+ 1	"	"	"	+ 0,22	"	"	= 20,22	"	"
46.	20	"	"	+ 20	"	"	+ 1	"	"	"	+ 0,22	"	"	= 20,22	"	"
													Mittel	.	.	20,22ccm HCl
47.	20	Ox.	+ 20	"	"	+ 1	"	"	¹⁾	+ "	+ 0,31	"	"	= 20,31ccm Ox.		
48.	20	"	+ 20	"	"	+ 1	"	"	"	+ "	+ 0,31	"	"	= 20,31ccm	"	"
													Mittel	.	.	20,31ccm Ox.

Der Unterschied zwischen den beiden Säuren beträgt hier 0,09 ccm auf 20,25 ccm, also sind

X. 100 ccm Oxals. = 99,56 ccm HCl (Alkali, Meth., Ca Cl₂).

Der Unterschied zwischen der Kalkwasser- und der Alkalibestimmung beträgt nur 0,07 ccm auf 100 ccm, er fällt also (wenn man die geringe Menge der zur Messung benutzten Flüssigkeit berücksichtigt) in die Fehlergrenzen.

Reihe XI. Dieselbe Oxalsäure und Salzsäure mit Barytwasser (Chlorbaryum enthaltend) und Methylorange.

49.	20 ccm HCl	+ (20 + x)ccm ²⁾ BaW.	+ Meth.													
		+ 0,81 ccm HCl														= 20,81 ccm HCl
50.	20 ccm HCl	+ (20 + x)ccm BaW.	+ Meth.													
		+ 0,81 ccm HCl														= 20,81 " "
51.	20 ccm HCl	+ (20 + x)ccm BaW.	+ Meth.													
		+ 0,81 ccm HCl														= 20,81 " "
52.	20 ccm Ox.	+ (20 + x)ccm BaW.	+ Meth.													
		+ 0,73 ccm HCl														= 20,73 ccm Ox.
53.	20 ccm Ox.	+ (20 + x)ccm BaW.	+ Meth.													
		+ 0,72 ccm HCl														= 20,72 " "
54.	20 ccm Ox.	+ (20 + x)ccm BaW.	+ Meth.													
		+ 0,74 ccm HCl														= 20,74 " "
55.	20 ccm HCl	+ (20 + x)ccm BaW.	+ Meth.													
		+ 0,81 ccm HCl														= 20,81 " "
													Mittel	.	.	20,73 ccm Ox. = 20,81 ccm HCl

Hier erscheint — umgekehrt wie bisher — die Oxalsäure um 0,08 ccm auf 20,8 ccm stärker als die Salzsäure; es sind scheinbar

XI. 100 ccm Oxalsäure = 100,38 ccm Salzsäure (Baryt, Meth.).

¹⁾ Der Überschuss an Chlorkalzium war hier nur sehr gering; Ammonoxalat erzeugte in der gefilterten Mischung nur einen schwachen Niederschlag.

²⁾ Beliebige höhere Marke an einer 20 ccm-Pipette.

Mithin hat der Oxalsäureniederschlag sehr erhebliche Mengen von Barythydrat mit niedergerissen, obwohl das Barytwasser unter Umrühren in die Oxalsäure pipettiert wurde, und nicht umgekehrt. Es zeigt sich also, dass Barytwasser sich mit Oxalsäure und Methylorange nicht einwandfrei bestimmen lässt. Der Fehler würde sich, wenn man das aus Reihe X abgeleitete Verhältnis: 100 *ccm* Oxalsäure = 99,56 *ccm* Salzsäure als richtig annimmt, auf nicht weniger als 0,82 % belaufen.

Dasselbe Barytwasser wurde einige Monate später mit den in Reihe VI bis VIII benutzten beiden Säuren und Phenolphthaleïn gemessen und ergab dabei folgendes:

Reihe XII. Die Oxalsäure und Salzsäure von Reihe VI bis VIII mit Barytwasser (Chlorbaryum enthaltend) und Phenolphthaleïn.

56. 50 <i>ccm</i> Ox. + 50 <i>ccm</i> BaW. + Phen.		
+ 1,17 <i>ccm</i> KOH	= 51,17 <i>ccm</i> Base	
57. 50 <i>ccm</i> Ox. + 50 <i>ccm</i> BaW. + Phen.		
+ 1,14 <i>ccm</i> KOH	= 51,14 " "	
58. 50 <i>ccm</i> Ox. + 50 <i>ccm</i> BaW. + Phen.		
+ 1,19 <i>ccm</i> KOH	= 51,19 " "	
59. 50 <i>ccm</i> HCl + 50 <i>ccm</i> BaW. + Phen.		
+ 1,16 <i>ccm</i> KOH	= 51,16 <i>ccm</i> Base	
60. 50 <i>ccm</i> HCl + 50 <i>ccm</i> BaW. + Phen.		
+ 1,18 <i>ccm</i> KOH	= 51,18 " "	
61. 50 <i>ccm</i> HCl + 50 <i>ccm</i> BaW. + Phen.		
+ 1,20 <i>ccm</i> KOH	= 51,20 " "	
Mittel	51,17 <i>ccm</i> bzw. 51,18 <i>ccm</i> Base	
	für Oxalsäure	für Salzsäure.

Die Oxalsäure erscheint hier also um 0,01 *ccm* auf 51 *ccm* schwächer, mithin sind

XII. 100 *ccm* Oxalsäure = 99,98 *ccm* HCl (Barytw., Phen.).

Da das richtige Verhältnis der beiden Säuren in Reihe VI gegen Phenolphthaleïn zu 100:100,22 gefunden wurde, so beträgt der Fehler hier 0,24 %, der durch Niederreißen von Oxalsäure mit dem Barytniederschlag entstanden ist. Hier liegt also die umgekehrte Abweichung von dem der Formel

entsprechenden Verlauf der Neutralisation vor, wie bei Reihe XI. Den Grund dieser Verschiedenheit wird man leicht verstehen, wenn man

berücksichtigt, dass hier die Oxalsäure, bei Reihe XI dagegen der Baryt im Überschuss war. —

Vergleichung zwischen Oxalsäure und Chlornatrium.

Abgesehen von diesen Erfahrungen mit Baryt-Chlorbaryumlösung waren die obigen, schon vor Jahren ausgeführten Vergleichen so ermutigend, dass ich die Messung von Oxalsäure mit Alkalien und Methylorange unter Zusatz von Chlorkalzium seitdem in meinem Laboratorium stets praktisch verwendet habe. Durch neuere Untersuchungen habe ich noch den zum Schluss erforderlichen Nachweis durchgeführt: dass eine genau durch Abwägung hergestellte 0,1 n-Oxalsäure auch bei der Messung mittels Alkalien und Chlorkalzium unter Verwendung von Methylorange als Endanzeiger mit einer genau eingestellten 0,1 n-Salzsäure übereinstimmt. Hierbei wurden nicht allein Vergleichen beider Säuren mittels Natriumhydroxyd, Warthamischung und Boraxlösung, sondern auch wiederum mit Kalkwasser und Barytlösung, sowie endlich noch nach dem Jodat-Jodid-Verfahren ausgeführt.

Die verwendete 0,1 n-Salzsäure wurde ihrerseits verglichen mit einer durch Abwägung von 5,8460 g Chlornatrium (von Kahlbaum »zur Analyse, mit Garantieschein«) und Auflösen zu 1000 ccm bei 20° (Normaltemperatur, auf welche alle meine Einstellungen beziehungsweise Umrechnungen bezogen sind) hergestellten 0,1 n-Natriumchloridlösung. Das Chlornatrium war durch Zerreiben und Erhitzung auf etwa 500° völlig vom Wasser befreit, wie die Prüfung durch Glühen in einem Proberohr bewies. Die Wägungen dieses Salzes wie der Oxalsäure wurden nicht auf Luftleere bezogen, doch ist der dadurch entstehende Fehler — (da es sich im Grunde nur um eine Vergleichung dieser beiden Stoffe handelte) — so äusserst gering, dass er keine Rolle spielt. Die Normallösungen wurden in einem und demselben 2000 ccm-Kolben hergestellt. Die Abmessung der zu vergleichenden Lösungen: Chlornatrium gegen Salzsäure, Salzsäure gegen Oxalsäure, geschah jeweils mit einer und derselben Pipette. Die Lösungen wurden in einem abgesonderten Raum aufbewahrt und abgemessen, so dass Wärmeunterschiede zwischen ihnen bei den Vergleichen nicht vorhanden waren. Salzsäure und Chlornatrium wurden zunächst mittels Silbernitratlösung (0,1 n mit Pipette gemessen und 0,033 n aus einer kleinen Bürette) und Kaliumchromat als Endanzeiger verglichen, nachdem die Salzsäure mit Natriumhydroxydlösung, aus metallischem Natrium hergestellt und gänzlich halogenfrei, neutralisiert worden war.

Reihe XIII. Chlornatrium und Salzsäure mittels Silbernitrat und Kaliumchromat verglichen.

62.	50 ccm NaCl + 50 ccm AgNO ₃ + 0,5 ccm K ₂ CrO ₄ ¹⁾	
	+ 0,18 ccm 0,033 n-AgNO ₃	= 50,054 ccm AgNO ₃
63.	50 ccm NaCl + 50 ccm AgNO ₃ + 0,5 ccm K ₂ CrO ₄	
	+ 0,19 ccm 0,033 n-AgNO ₃	= 50,057 ccm AgNO ₃
64.	50 ccm NaCl + 50 ccm AgNO ₃ + 0,5 ccm K ₂ CrO ₄	
	+ 0,17 ccm 0,033 n-AgNO ₃	= 50,051 ccm AgNO ₃
65.	50 ccm NaCl + 50 ccm AgNO ₃ + 0,5 ccm K ₂ CrO ₄	
	+ 0,18 ccm 0,033 n-AgNO ₃	= 50,054 ccm AgNO ₃
	Mittel	50,054 ccm AgNO ₃
66.	50 ccm HCl + glw. NaOH + 50 ccm AgNO ₃	
	+ 0,5 ccm K ₂ CrO ₄ + 0,12 AgNO ₃ . .	= 50,036 ccm AgNO ₃
67.	50 ccm HCl + glw. NaOH + 50 ccm AgNO ₃	
	+ 0,5 ccm K ₂ CrO ₄ + 0,14 AgNO ₃ . .	= 50,042 ccm AgNO ₃
68.	50 ccm HCl + glw. NaOH + 50 ccm AgNO ₃	
	+ 0,5 ccm K ₂ CrO ₄ + 0,15 AgNO ₃ . .	= 50,045 ccm AgNO ₃
69.	50 ccm HCl + glw. NaOH + 50 ccm AgNO ₃	
	+ 0,5 ccm K ₂ CrO ₄ + 0,11 AgNO ₃ . .	= 50,033 ccm AgNO ₃
70.	50 ccm HCl + glw. NaOH + 50 ccm AgNO ₃	
	+ 0,5 ccm K ₂ CrO ₄ + 0,13 AgNO ₃ . .	= 50,039 ccm AgNO ₃
	Mittel	50,039 ccm AgNO ₃

Der Unterschied beträgt 0,015 ccm auf 50 ccm, also sind

XIII. 100 ccm NaCl = 100,03 ccm HCl.

Die bei den folgenden Vergleichen verwendete Chlorkalziumlösung war durch Zerfliessen von chemisch reinem Chlorkalzium an der Luft unter Staubschutz (im Wagekasten) hergestellt, völlig klar, gegen Phenolphthalein und Methylorange sowie gegen Jodat-Jodid-Mischung neutral. Ihr spezifisches Gewicht betrug 1,198, sie enthielt mithin 22 Gewicht-% oder 264 g/l CaCl₂, war also 4,75 n-Lösung.

Reihe XIV. Oxalsäure und Salzsäure mit Natron und Phenolphthalein, danach mit Chlorkalzium und Methylorange.

71.	75 ccm Ox. + 50 ccm NaOH + Phen. + 0,98 ccm HCl = 75,98 ccm Ox. (Ph.)	
	+ 2,5 ccm CaCl ₂ + Meth. + 0,63 " "	= 76,61 ccm Ox. (M)
72.	ebenso	+ 0,97 " " = 75,97 " "
	ebenso	+ 0,64 " " = 76,61 " "
73.	ebenso	+ 0,99 " " = 75,99 " "
	ebenso	+ 0,61 " " = 76,60 " "
	Mittel	75,98 ccm Ox. (Ph.) 76,61 ccm Ox. (M).

¹⁾ 20 g K₂CrO₄ in 100 ccm Lösung.

74.	75 ccm HCl + 50 ccm NaOH + Phen. + 0,99 ccm HCl	= 75,99 ccm HCl (Ph.)	
	+ 2,5 ccm Ca Cl ₂ + Meth. + 0,70 "		= 76,69 ccm HCl (M)
75.	ebenso	+ 1,01 "	= 76,01 " "
	ebenso	+ 0,69 "	= 76,70 " "
76.	ebenso	+ 1,03 "	= 76,03 " "
	ebenso	+ 0,68 "	= 76,71 " "
	Mittel	76,01 ccm HCl (Ph.)	76,70 ccm HCl (M)

Es ergibt sich hieraus:

XIV. a) 100 ccm Oxalsäure = 100,04 ccm HCl (NaOH, Phen.)

XIV. b) 100 ccm Oxalsäure = 100,12 ccm HCl (NaOH, Ca Cl₂, Meth.)

Das Phenolphthalein zeigte bei der Oxalsäuremischung (ohne Gegenwart von Chlorkalzium) merkwürdigerweise eine geringe, aber deutliche Neigung zum Nachröten (0,05—0,06 ccm), während sonst namentlich in schwach kohlenensäurehaltigen Mischungen, wie es auch die vorliegende war, eine Neigung zum Nachblässen beobachtet wird. Ich kann mir diese Abweichung nicht anders erklären, als durch die Annahme, dass das zuerst entstehende neutrale Natriumoxalat, sich in geringem Grade in saures Natriumoxalat und Natriumhydroxyd spaltet, sodass durch letzteres Hydroxylionen entstehen, für welche bekanntlich Phenolphthalein ein ausserordentlich empfindliches Reagenz ist. Die Bildung von Wasserstoffionen durch das saure Oxalat müsste dann — was leicht vorstellbar ist — erheblich schwächer als die Bildung der Hydroxylionen sein. In dieser Auffassung werde ich durch die bekannte Tatsache (Sörensen u. A.) bestärkt, dass Lösungen von Natriumoxalat, die bei Zimmerwärme gegen Phenolphthalein neutral sind, sich röten, wenn man sie erwärmt: die erwähnte Spaltung wird also durch Erhöhung der Wärme verstärkt. Ich lege auf die scheinbar so unbedeutende Beobachtung aus weiter unten zu besprechenden Gründen besonderen Wert.

Reihe XV. Oxalsäure und Salzsäure mit Kali-Kalium-karbonat und Methylorange.

77.	75 ccm HCl + 45 ccm K-K. + Meth. + 3,20 ccm HCl	= 78,20 ccm HCl
78.	75 " " + 45 " " + " + 3,20 " "	= 78,20 " "
79.	75 " " + 45 " " + " + 3,13 " "	= 78,13 " "
	Mittel	78,18 ccm HCl
80.	75 ccm Ox. + 45 ccm K-K. + 3 ccm Ca Cl ₂ + Meth. + 3,24 ccm HCl	= 78,24 ccm Ox.
81.	75 " " + 45 " " + 3 " " + " + 3,19 " "	= 78,19 " "
82.	75 " " + 45 " " + 2 " " + " + 3,24 " "	= 78,24 " "
	Mittel	78,22 ccm Ox.

Dies ergibt: **XV. 100 ccm Oxalsäure = 99,95 ccm HCl (Warthallösung, Ca Cl₂, Methylorange).**

Die Warthamischung wurde zu den Vergleichen herangezogen, um zu erproben, ob ein starker Gehalt der Alkalilauge an Kohlensäure von Einfluss auf die Messung der Oxalsäure mit Chlorkalzium und Methylorange ist. Sie zeigte 74,6% Phenolphthalein-Alkalität (die Methylorange-Alkalität zu 100 gerechnet) und bestand mithin zur Hälfte aus Kaliumhydroxyd und zur anderen Hälfte aus Kaliumkarbonat. Man könnte glauben, dass bei Messungen mit einer solchen Lauge stets ein Überschuss von Säure in der Mischung vorhanden bleiben müsste, um grobe Fehler durch Ausfällung von Kalziumkarbonat zu vermeiden. Die Reihe XV zeigt jedoch, dass dies nicht ängstlich beachtet zu werden braucht, denn ein Überschuss an Alkali von mehr als 4% (3,2 ccm auf 75 ccm) verursachte noch keine für gewöhnliche Untersuchungen in Betracht kommende Abweichung, offenbar weil das entstehende Kalziumkarbonat vollständig in Lösung blieb, bis es durch weiteren Zusatz von Säure zerlegt wurde. Auch ein Niederreißen von Kalziumkarbonat bei der Oxalatfällung hat nicht stattgefunden, denn die Oxalsäure erreicht hier nicht einmal den Titer der Salzsäure, während sie nach der Reihe XIV etwas stärker als diese ist. Worin die Verminderung des Wirkungswertes ihren Grund hat, wird durch die späteren Versuchsreihen noch klar werden.

Reihe XVI. Oxalsäure und Salzsäure mit Borax, CaCl_2 und Methylorange.

83.	100 ccm HCl + 50 ccm Borax + Meth. + 1,07 ccm HCl	= 101,07 ccm HCl
84.	100 " " + 50 " " + " + 1,05 " "	= 101,05 " "
85.	100 " " + 50 " " + " + 1,08 " "	= 101,08 " "
	Mittel	101,07 ccm HCl
86.	100 ccm Ox. + 50 ccm Borax + 3 ccm CaCl_2 + Meth. + 1,08 ccm HCl	= 101,08 ccm Ox.
87.	100 ccm Ox. + 50 ccm Borax + 3 ccm CaCl_2 + Meth. + 1,09 ccm HCl	= 101,09 " "
88.	100 ccm Ox. + 50 ccm Borax + 3 ccm CaCl_2 + Meth. + 1,08 ccm HCl	= 101,08 " "
	Mittel	101,08 ccm Ox.
89.	100 ccm Ox. + 3 ccm CaCl_2 + 50 ccm Borax + Meth. + 1,86 ccm HCl	= 101,86 ccm Ox.
90.	100 ccm Ox. + 3 ccm CaCl_2 + 50 ccm Borax + Meth. + 2,02 ccm HCl	= 102,02 " "
91.	100 ccm Ox. + 3 ccm CaCl_2 + 50 ccm Borax + Meth. + 2,03 ccm HCl	= 102,03 " "
	unregelmäßig, als Mittel sei angenommen	102,02 ccm Ox.

Die Einstellung der Salzsäure wurde durch Zugabe von 3 *ccm* CaCl_2 nicht verändert. Es ergibt sich also das Verhältnis:

XVI. 100 *ccm* Oxalsäure = 99,99 *ccm* HCl (Borax, CaCl_2 , Meth.).

Hier wurde (wie in Reihe VI) zum Vergleich auch die Fällung der Oxalsäure im freien Zustande mit überschüssigem Chlorkalzium ausgeführt und ergab ähnliche fehlerhafte Zahlen wie früher. Schon die Unregelmäßigkeit der Ergebnisse — es wurden noch 10 weitere Versuche ausgeführt — deutet auf den Fehler hin; nimmt man 102,02 als ungefähres Mittel an, so beträgt die Abweichung gegen die Fällung nach annähernder Sättigung mit Borax 0,94 *ccm* auf 101 *ccm*, also 0,93%! Dieses falsche Verfahren ist mithin sorgfältig zu vermeiden. Auch hier war der entstehende Niederschlag viel gröber als der nach der Neutralisation gebildete. Man könnte gerade deshalb auf die Vermutung kommen, dass seine Zusammensetzung gleichmäßiger sei als diejenige des feinen Schlammes. Es ist ein bedeutsamer Fingerzeig, dass dies nicht der Fall ist, und vielmehr sogar bei einer Erddalkaliverbindung der Oxalsäure die Neigung hervortritt, in den Kristallen überschüssige Oxalsäure, also ein saures Oxalat, einzuschliessen. Dies wird uns später noch weiter beschäftigen.

Reihe XVII. Oxalsäure und Salzsäure mit Kalkwasser und Phenolphthaleïn.

92.	20 <i>ccm</i> HCl + 45 <i>ccm</i> Kalkw. + Phen.	
	+ 0,16 <i>ccm</i> HCl	= 20,16 <i>ccm</i> HCl
93.	20 <i>ccm</i> HCl + 45 <i>ccm</i> Kalkw. + Phen.	
	+ 0,16 <i>ccm</i> HCl	= 20,16 <i>ccm</i> HCl
94.	20 <i>ccm</i> Oxals. + 45 <i>ccm</i> Kalkw. + Phen.	
	+ 0,16 <i>ccm</i> HCl	= 20,16 <i>ccm</i> Oxals.
95.	20 <i>ccm</i> Oxals. + 45 <i>ccm</i> Kalkw. + Phen.	
	+ 0,18 <i>ccm</i> HCl	= 20,18 " "
96.	20 <i>ccm</i> Oxals. + 45 <i>ccm</i> Kalkw. + Phen.	
	+ 0,15 <i>ccm</i> HCl	= 20,15 " "
97.	20 <i>ccm</i> HCl + 45 <i>ccm</i> Kalkw. + Phen.	
	+ 0,15 <i>ccm</i> HCl	= 20,15 <i>ccm</i> HCl
98.	20 <i>ccm</i> HCl + 45 <i>ccm</i> Kalkw. + Phen.	
	+ 0,12 <i>ccm</i> HCl	= 20,12 <i>ccm</i> HCl
<u>Mittel</u>		<u>20,147 <i>ccm</i> HCl = 20,163 <i>ccm</i> Oxals.</u>

Eine Messung mit Methylorange wurde hier nicht hintenangeschaltet, um nicht durch den grösseren Zeitverbrauch die Verunreinigung der Pipette für Kalkwasser durch Kalziumkarbonat (aus der Kohlensäure der Luft)

noch zu verstärken, da sie ohnehin schon deutlich fühlbar wird. Es kam mir darauf an, zu zeigen, dass auch ein kleiner Überschuss von Kalkwasser die Mitfällung geringer Mengen von Oxalsäure mit dem Kalziumoxalat nicht zu hindern vermag, denn das Verhältnis der beiden Säuren stellt sich hier wie folgt:

XVII. 100 ccm Oxalsäure = 99,92 ccm Salzsäure (Kalkwasser, Phen.).

Reihe XVIII. Oxalsäure und Salzsäure mit Baryt-Chlorbaryum und Phenolphthaleïn.

99.	50 ccm HCl + 50 ccm BaW. + Phen.	
	+ 1,17 ccm 0,1 n NaOH . . .	= 48,83 ccm HCl
100.	50 ccm HCl + 50 ccm BaW. + Phen.	
	+ 1,18 ccm 0,1 n NaOH . . .	= 48,82 ccm HCl
101.	50 ccm Ox. + 50 ccm BaW. + Phen.	
	+ 1,18 ccm 0,1 n NaOH	= 48,82 ccm Oxals.
102.	50 ccm Ox. + 50 ccm BaW. + Phen.	
	+ 1,16 ccm 0,1 n NaOH	= 48,84 „ „
103.	50 ccm Ox. + 50 ccm BaW. + Phen.	
	+ 1,20 ccm 0,1 n NaOH	= 48,80 „ „
104.	50 ccm HCl + 50 ccm BaW. + Phen.	
	+ 1,20 ccm 0,1 n NaOH	= 48,80 ccm HCl
105.	50 ccm HCl + 50 ccm BaW. + Phen.	
	+ 1,21 ccm 0,1 n NaOH	= 48,79 ccm HCl
	Mittel	48,81 ccm HCl = 48,82 ccm Oxals.

mithin:

XVIII. 100 ccm Oxalsäure = 99,98 ccm HCl (Barytw., Phen.).

Reihe XIX. Oxalsäure und Salzsäure mit Baryt-Chlorbaryum und Methylorange.

106.	50 ccm HCl + (50 + x) ccm BaW.	
	+ Meth. + 0,21 ccm HCl . . .	= 50,21 ccm HCl
107.	50 ccm HCl + (50 + x) ccm BaW.	
	+ Meth. + 0,19 ccm HCl . . .	= 50,19 ccm HCl
108.	50 ccm Ox. + (50 + x) ccm BaW.	
	+ Meth. + 0,15 ccm HCl	= 50,15 ccm Oxals.
109.	50 ccm Ox. + (50 + x) ccm BaW.	
	+ Meth. + 0,16 ccm HCl	= 50,16 ccm „
110.	50 ccm Ox. + (50 + x) ccm BaW.	
	+ Meth. + 0,17 ccm HCl	= 50,17 ccm „
11.	50 ccm HCl + (50 + x) ccm BaW.	
	+ Meth. + 0,20 ccm HCl . . .	= 50,20 ccm HCl
112.	50 ccm HCl + (50 + x) ccm BaW.	
	+ Meth. + 0,20 ccm HCl . . .	= 50,20 ccm HCl
	Mittel	50,20 ccm HCl = 50,16 ccm Oxals.

mithin:

XIX. 100 ccm Oxalsäure = 100,08 ccm HCl (Barytw., Meth.).

Bei den Reihen XVIII und XIX ist zu beachten, dass mit Phenolphthalein und einem Überschuss von Säure, mit Methyloorange und einem Überschuss von Baryumhydroxyd gearbeitet wurde. Daher beobachtet man im ersten Falle, wie bisher bei Kalk und Chlorkalzium, eine kleine Mitfällung von Oxalsäure, im zweiten Falle dagegen schon bei sehr geringem Überwiegen des Baryts eine erhebliche Niederreissung von Baryumhydroxyd, was bei den bekannten Eigenschaften der Barytsalze nicht überraschend ist. Beides bestätigt übrigens die Ergebnisse der Reihen XI und XII.

Bestimmung der Oxalsäure durch Jodmessung (Jodat-Jodid-Verfahren).

Zum Schluss bleibt noch übrig, eine Übertragung des Verfahrens der Ausfällung von Oxalsäure mit Chlorkalzium auf die Bestimmung dieser Säure mit Jodat-Jodid zu versuchen.

Freie Oxalsäure lässt sich zwar auch ohnehin, wie Gröger¹⁾ gezeigt hat, nach dem Jodat-Jodid-Verfahren ziemlich genau bestimmen, aber die Vollendung der Jodausscheidung erfordert bei Zimmerwärme 24 Stunden Zeit, während zum Beispiel nach 3 Stunden erst 38,09 von 38,32, also 99,4% der Gesamtmenge ausgeschieden sind, was selbst für gewöhnliche Untersuchungen kaum ausreichen dürfte. Durch Erwärmung lässt sich die Zeitdauer abkürzen, doch bedarf man dazu besonderer Druckflaschen, um das Entweichen von Joddampf zu verhüten, und das Verfahren wird somit unbequem. Auch bezieht sich die Gröger'sche Untersuchung nur auf 0,1 n-Oxalsäure, und über stärker verdünnte Lösungen liegen meines Wissens bisher keine Mitteilungen vor. Ich habe daher die Wirkung der Oxalsäure auf Jodat-Jodid-Lösung mit und ohne Zusatz von Chlorkalzium einer eingehenden Prüfung unterzogen, möchte aber die ausführliche Mitteilung der Ergebnisse einem besonderen Aufsatz vorbehalten und hier nur die mit obigen beiden Säuren — Oxalsäure und Salzsäure — behufs deren Vergleichung angestellten Versuche anführen.

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. 1890, S. 356.

Reihe XX. Oxalsäure und Salzsäure mit Jodat-Jodid
und CaCl_2 .

113.	50 ccm HCl + 20 ccm 0,5 n KJ + 6,5 ccm n-KJO ₃	
	+ 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 15,6 ccm 0,01 n NaTh
114.	50 ccm HCl + 20 ccm 0,5 n KJ + 6,5 ccm n-KJO ₃	
	+ 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 15,6 "
115.	50 ccm HCl + 20 ccm 0,5 n KJ + 6,5 ccm n-KJO ₃	
	+ 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 15,8 "
	Mittel	+ 15,67 ccm 0,01 n NaTh
116.	50 ccm HCl + 2 ccm Ca Cl ₂ + 20 ccm KJ + 6,5 ccm KJO ₃	
	+ 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 15,65 ccm 0,01 n NaTh
117.	50 ccm HCl + 2 ccm Ca Cl ₂ + 20 ccm KJ + 6,5 ccm KJO ₃	
	+ 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 15,6 "
118.	50 ccm HCl + 2 ccm Ca Cl ₂ + 20 ccm KJ + 6,5 ccm KJO ₃	
	+ 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 15,7 "
	Mittel	+ 15,65 ccm 0,01 n NaTh
119.	50 ccm Ox + 20 ccm 0,5 n KJ + 6,5 ccm KJO ₃ + 2 ccm	
	Ca Cl ₂ + 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 15,3 ccm 0,01 n NaTh
120.	50 ccm Ox + 20 ccm 0,5 n KJ + 6,5 ccm KJO ₃ + 2 ccm	
	Ca Cl ₂ + 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 15,4 "
121.	50 ccm Ox + 20 ccm 0,5 n KJ + 6,5 ccm KJO ₃ + 2 ccm	
	Ca Cl ₂ + 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 15,4 "
	Mittel	+ 15,37 ccm 0,01 n NaTh
122.	50 ccm Ox + 2 ccm Ca Cl ₂ + 20 ccm KJ + 6,5 ccm KJO ₃	
	+ 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 11,35 ccm 0,01 n NaTh
123.	50 ccm Ox + 2 ccm Ca Cl ₂ + 20 ccm KJ + 6,5 ccm KJO ₃	
	+ 50 ccm 0,1 n NaTh	+ 10,70 "
		(mithin unregelmäßig).

Die KJO₃-Lösung enthielt 3 g in 100 ccm, war also etwas schwächer als eine einwertige Normal(sauerstoff)lösung (3,57 g/100 ccm); die Natriumthiosulfatlösung war natürlich etwas schwächer als 0,1 n; die zur Schlussbestimmung verwendete „0,01 n-Thiosulfatlösung“ war nur 0,00942 n. Hieraus berechnen sich folgende Mittelwerte:

- Salzsäure ohne CaCl_2 . . . 50 ccm = 51,47 ccm Natriumthiosulfat
- Salzsäure mit CaCl_2 . . . 50 ccm = 51,47 "
- Oxalsäure nach Neutr. mit
Ca Cl₂ gefällt 50 ccm = 51,45 "
- Oxalsäure vor Neutr. mit
Ca Cl₂ gefällt 50 ccm = 51,07—51,01 "

Bei richtiger Fällung der Oxalsäure ergibt sich also das Verhältnis:

XX. 100 ccm Oxalsäure = 99,96 ccm HCl (Jodid-Jodat, CaCl_2).

Das Chlorkalzium erwies sich auch hier als völlig neutral, da a) und b) gleich sind. Die Fällung der freien Oxalsäure mit Chlorkalzium ergab Fehler von 0,38 bzw. 0,44 auf 51,5, also von 0,74 bzw. 0,85%, und zwar ein Zuwenig, das durch Niederreißen von Oxalsäure mit dem Niederschlage zu erklären ist. Die Wartezeit vor dem Zusatz der 0,1 n-Thiosulfatlösung war nur so lang bemessen, als sich aus der gleichzeitigen Vorbereitung von je 3 Proben und deren Titrierung nach einander ergab, also 10 bis 20 Minuten. Geringe Nachbläunungen traten bei allen Proben (in verschlossenen Flaschen) während 1—2 Stunden offenbar durch Lichtwirkung auf; sie waren durch die ganze Flüssigkeit gleichmäßig und wurden nicht berücksichtigt. Stärkere Nachbläunungen zeigten sich ausserdem am nächsten Morgen unmittelbar auf dem abgesetzten Niederschlage der Oxalsäuremischungen, und ganz besonders stark an dem kristallinen, mit freier Oxalsäure gefällten: ein Zeichen, dass die Jodat-Jodid-Lösung die Fähigkeit besitzt, dem Niederschlage die überschüssige Oxalsäure langsam zu entziehen. Dass die Summe der Nachbläunungen den fehlenden Verbrauch schliesslich überwiegt, kann nicht wundernehmen, da bei langer Einwirkung auch die Kohlensäure der Luft jodausscheidend auf Jodat-Jodid-Mischung wirkt. Innerhalb weniger Stunden jedoch bleibt der Einfluss reiner Luft bei der Arbeit in kleinen Flaschen, die verstöpselt hingestellt werden, ganz unbemerkt, selbst bei der ausserordentlichen Schärfe der Endanzeige. Die Jodmessung der Säuren verdient daher eine weit ausgedehntere Anwendung, als sie bisher zu erfahren scheint; sie ist keineswegs schwierig und von zahlreichen Umständen abhängig, wie behauptet wird, es kommt in erster Linie darauf an, dass Überschüsse von Jodat und namentlich von Jodid vorhanden sind. Von letzterem muss wenigstens die doppelte Menge, wie die Formel

angibt, zugesetzt werden, damit das in Freiheit gesetzte Jod gelöst bleibt, sonst entstehen Nachbläunungen und Minderverbrauche. Ist dieser Fehler vermieden, so überzeugt man sich nach Beendigung der Messung davon, ob auch genügend Jodat vorhanden war, indem man einen Tropfen mäßig verdünnter Mineralsäure (zum Beispiel 6 n-HCl) zusetzt. Es muss dann sofort starke Jodausscheidung eintreten.

Stellen wir nun die Ergebnisse der Vergleichung zwischen reiner Oxalsäure, Salzsäure und reinem Chlornatrium zusammen, so ergibt sich folgendes:

Zusammenstellung.

Reihe XIII.	100 ccm Na Cl = 100,03 ccm HCl (AgNO_3 , K_2CrO_4),
« XIV.	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> a) 100 ccm Oxals. = 100,04 ccm HCl (NaOH, Phen.), b) 100 ccm Oxals. = 100,12 ccm HCl (NaOH, CaCl_2, Meth.), </div>
« XIX.	100 ccm Oxals. = 100,08 ccm HCl ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ - BaCl_2 , Meth.),
« XVIII.	100 ccm Oxals. = 99,98 ccm HCl ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ - BaCl_2 , Phen.),
« XVII.	100 ccm Oxals. = 99,92 ccm HCl ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Phen.).
« XVI.	100 ccm Oxals. = 99,99 ccm HCl (Borax, CaCl_2 , Meth.),
« XV.	100 ccm Oxals. = 99,95 ccm HCl ($\text{KOH} - \text{K}_2\text{CO}_3$, CaCl_2 , Meth.),
« XX.	100 ccm Oxals. = 99,96 ccm HCl (Jodat-Jodid).

Zunächst zeigt sich also, dass die Oxalsäure mit dem Chlornatrium im Wirkungswerte völlig übereinstimmt, denn es sind nach Reihe XIII und XIV a

$$\underline{100 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-Oxalsäure} = 100,01 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-Na Cl.}}$$

Dies bezieht sich zunächst auf die hier verwendete Oxalsäure «K, zur Analyse» von 1905; es ist aber wohl die Folgerung zulässig, dass auch die anderen beiden aschenfreien Oxalsäuren, die zu Anfang dieser Abhandlung durch Permanganat mit der ersten verglichen und bis auf 0,01% mit ihr übereinstimmend befunden wurden, das gleiche Ergebnis geliefert haben würden. Hierbei diente Phenolphthalein zur Vergleichung der Oxalsäure mit der Salzsäure, ein Endanzeiger, dessen gleichmäßige Wirkung bei den beiden Säuren bisher nicht bezweifelt worden ist.

Was nun die Messungen mit Methylorange und überschüssigem Chlorkalzium oder mit chlorbaryumbaltigem Barytwasser angeht, so zeigt sich dabei deutlich, dass von diesen Erdalkalien, sobald sie im Überschuss sind, geringe Mengen mit dem Oxalat niedergerissen werden, und hierdurch erscheint die Oxalsäure in den Reihen XIV b und XIX etwas stärker als die Salzsäure. Zur Chlornatriumlösung stellt sich diese Verstärkung der Oxalsäure jedoch nur auf

100 ccm Oxalsäure = 100,09 beziehungsweise 100,05 ccm Na Cl,
 sie kommt also für gewöhnliche Messungen kaum in Betracht.

Überall dagegen, wo Oxalsäure anfangs im Überschuss gegen die Alkalien oder Erdalkalien vorhanden war, zeigte sich übereinstimmend eine geringe aber deutliche Verminderung ihres Wirkungswertes, die sich zwanglos durch Niederreissung überschüssiger Oxalsäure mit dem Niederschlage erklären lässt. Besonders wichtig dünkt mir, dass diese Erscheinung auch bei Ausschluss von Alkalien eintritt. Dies ist ein Zeichen, dass die Oxalsäure eine zwar geringe, aber deutlich merkbare Neigung besitzt, auch mit den Erdalkalien saure Oxalate zu bilden, und zwar dann am meisten, wenn andere Salze in der Flüssigkeit nicht anwesend sind (siehe Reihe XVII!). Auf die Chlornatriumlösung als Urmafs bezogen, bewegt sich der Minderwert der Oxalsäure in diesen Fällen zwischen

100 ccm 0,1 n-Oxalsäure = 99,95 ccm 0,1 n-NaCl (Ba(OH)₂-BaCl₂, Phen.)
und

100 ccm 0,1 n-Oxalsäure = 99,89 ccm 0,1 n-NaCl (Ca(OH)₂, Phen.)

als äussersten Grenzen, und die beste Übereinstimmung ergab eine Messung mit Borax, CaCl₂ und Methylorange, wobei

100 ccm 0,1 n-Oxalsäure = 99,96 ccm 0,1 n-NaCl (Borax, CaCl₂, Meth.)
gefunden wurden.

Erinnert man sich nun angesichts dieser Bildung geringer Mengen von sauren Erdalkalioxalaten der von Sörensen u. A. festgestellten Tatsache, dass Lösungen von Natriumoxalat, die bei Zimmerwärme gegen Phenolphthalein neutral sind, ein Auftreten von Rötung zeigen, wenn man sie erwärmt, so liegt der Gedanke nahe, dass in der Wärme die Neigung zur Bildung saurer Oxalate selbst unter Bildung freien Alkalis hervortritt und dass es vielleicht unmöglich ist, durch Auskristallisieren aus einer erwärmten Lösung ein völlig neutrales Natriumoxalat zu erlangen, dass vielmehr die Kristalle einen geringen Überschuss von Oxalsäure, beziehungsweise einen kleinen Gehalt von saurem Natriumoxalat in sich bergen. Sollte diese Vermutung sich bei weiteren Untersuchungen, mit denen ich noch beschäftigt bin, bestätigen, so würden dadurch vielleicht zwei auffallende Eigenschaften des nach Sörensen's Vorschrift hergestellten Natriumoxalates ihre Erklärung finden, nämlich zunächst die geringe, aber wiederholt festgestellte Mehrwirkung des Salzes auf Permanganat im Vergleich zu kristallisierter Oxalsäure, und zweitens die hartnäckige Festhaltung von Wasser. Der erst bei 240° entweichende Restgehalt von etwa 0,1% könnte dann

sogenanntes Konstitutionswasser ¹⁾ sein, oder richtiger gesagt, von saurem Natriumoxalat nach der Formel

ausgeschieden werden. Allerdings ist zu bemerken, dass der Mehrwert des Sørensen'schen Salzes auch nach dieser Erhitzung noch bemerkbar ist..

Eine gewisse Bestärkung in der Ansicht, dass die Möglichkeit vorliegt, dass ein Salz, welches man bisher als genau nach der Formel $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zusammengesetzt ansah, dennoch geringe Anteile eines sauren Salzes in seinen Kristallen einzuschliessen vermag, erhielt ich durch eingehende Untersuchungen des Kaliumdichromates. Auch dieses Salz zeigt bekanntlich bei der Jodmessung einen Mehrwert — selbst unter Annahme des heute gültigen herabgesetzten Atomgewichts des Chroms — bis zu 0,3⁰/₁₀ gegenüber der Formel $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, und es sind zur Erklärung dieser auffallenden Tatsache Vermutungen aufgestellt worden, die sich mir bei näherer Prüfung als unhaltbar erwiesen. So sollte der Sauerstoff der Luft oder der Lösung durch sogenannte Kontaktwirkung der Dichromsäure jodausscheidend auf Jodkalium beziehungsweise Jodwasserstoff wirken ²⁾. Es liegt für mich die begründete Vermutung vor, dass auch das Kaliumdichromat einen kleinen Überschuss an Chromsäure, etwa in Form eines Gehaltes an Trichromat, birgt, obwohl bekannt ist, dass eine Lösung von Trichromat bei der Kristallisation in Dichromat und freie Chromsäure zerfällt. Auf meine Untersuchungen über diesen Urtiterstoff werde ich demnächst in einer anderen Abhandlung näher eingehen.

Kehren wir zur Oxalsäure zurück, so lässt sich als Schlussfolgerung aus den vorgelegten Untersuchungen folgendes zusammenfassen:

1. Reine kristallisierte Oxalsäure verdient sehr wohl die ihr früher zugewendete Beachtung als Urtiterstoff. Sie ist auf Verunreinigungen leicht zu prüfen und hält sich viele Jahre lang ohne Verwitterung in Flaschen mit Glasstopfen.

2. Oxalsäure lässt sich auch in Gegenwart von Alkalien mit Methylorange sehr scharf messen, wenn man mindestens die gleichwertige Menge Chlorkalzium hinzufügt. Die dabei erhaltenen Werte weichen nur sehr

¹⁾ Es versteht sich, dass der Gewichtsverlust bei 240°, um den es sich ja handelt, dann nicht aus Wasser, sondern vielmehr aus den Elementen der Oxalsäure bestehen würde, wie die oben angeführte Formel darlegt.

²⁾ Wagner, Maßanalyt. Studien, Leipzig 1898.

wenig von den berechneten ab, so dass die Unterschiede für gewöhnliche Untersuchungen nicht in Betracht kommen. Die Fällung mit Chlorkalzium darf erst dann geschehen, wenn die Oxalsäure mit Alkali nahezu neutralisiert ist, da sonst überschüssige Oxalsäure in erheblicher Menge von dem Kalziumoxalat niedergedrungen wird.

3. Es ergab sich eine deutlich bemerkbare Neigung der Oxalsäure, auch in sehr verdünnten Lösungen mit den Erdalkalien saure Salze zu bilden.

Charlottenburg.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Einen Apparat zur Messung von Trübungen (Tyndallmeter) haben W. Mecklenburg und S. Valentiner¹⁾ konstruiert. Eine charakteristische Eigenschaft kolloider Lösungen wie aller trüben Medien ist bekanntlich die Beugung einfallenden Lichtes, wodurch bewirkt wird, dass in derartigen Medien für den seitlich zur Richtung des einfallenden Lichtes blickenden Beobachter die Bahn des Lichtes als ein heller Streifen sichtbar wird (Tyndalleffekt). Der Betrag des abgelenkten Lichtes und damit die Helligkeit des Streifens ist von der Anzahl und Grösse der beugenden Teilchen sowie von spezifischen Eigenschaften des kolloid gelösten Stoffes und von den Versuchsbedingungen abhängig; eine exakte Messung des Tyndalleffektes muss daher ermöglichen, gewisse Schlüsse auf Konzentration und sonstige Eigenschaften einer kolloiden Lösung zu ziehen, und in vielen Fällen, zum Beispiel bei der Abwässerkontrolle, analytisch von Wert sein. Bei dem von den Verfassern konstruierten Apparat wird mittels eines Lummer-Brodhun'schen Photometers von einem Nernststift kommendes, an einer Gipsplatte diffus gemachtes Licht direkt mit der Helligkeit des senkrecht zur Einfallrichtung beobachteten, von derselben Lichtquelle erzeugten Tyndallstreifens verglichen. Das von der Gipsplatte reflektierte Licht passiert ein System von drei Nikols und wird durch geeignete Stellung derselben auf gleiche Helligkeit wie das vom Tyndallstreifen kommende gebracht. Zur Erzeugung des Tyndallstreifens kann nach

¹⁾ Ztschrft. f. Instrumentenkunde 34, 209 (1914).