Ich spreche dem genannten Herrn hiermit meinen Dank für seine mir bereitwilligst gewährte Unterstützung aus.

Aus den angeführten Beweisstücken geht hervor, dass die Verbrennung aller organischen Substanzen mittelst Quecksilberoxyds durch eine einzige Operation unter Bestimmung aller Bestandtheile mit einer Genauigkeit möglich ist, die wohl von keiner der jetzt bekannten Methoden der Elementaranalysen übertroffen wird und im Allgemeinen auch nicht schwieriger ausführbar ist wie die jetzt gebräuchlichen.

Münden, im Mai 1875.

Eine Methode zur alkalimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate.

Nach zum Theil gemeinsam mit Franz Hinteregger angestellten Versuchen.

Von

Professor **Richard Maly** in Graz.

Die Titrirung von Phosphorsäure oder löslichen Phosphaten mit Alkalien resp. Säuren ist direct nicht ausführbar, auch nicht unter Anwendung der empfindlicheren Farbstoffindicators (gereinigtes Lackmus oder Corallin). Dies ist eine sehr merkwürdige, der Phosphorsäure eigenthümliche Eigenschaft und zurückzuführen auf die verschiedene Reaction, welche ganz-, zweidrittel- oder eindrittelgesättigte Salze zeigen.

$\text{NaH}_2\text{P}\text{O}_4$ färbt Lackmus roth, Corallin gelb und verhält sich also acidimetrisch wie eine Säure; $\text{Na}_2\text{HP}\text{O}_4$ färbt Lackmus blau und Corallin roth, verhält sich also wie eine alkalische Substanz und in gleicher Weise reagirt das dreibasische Natriumphosphat.

Diese Salze unterscheiden sich von andern Säuren resp. alkalischen Substanzen dadurch, dass, wenn man sie mit Normalalkali resp. Normal-säure neutral titriren will, dies nicht gelingt, sofern sich kein Umschlag des Farbenindicators zeigt, sondern ganz langsam nur oft nach Cubiccentimeter betragendem Zusatz der Farbenindicator eine deutliche Veränderung zeigt.

Es ist aber sehr leicht verständlich, woher das kommt. Während wir sonst saure und alkalische Substanzen ihre entgegengesetzten Quali-

ficationen ausgleichen sehen, trifft dies hier nicht zu, sofern das Mononatriumphosphat $\text{Na H}_2\text{P}\Theta_4$ und das Dinatriumphosphat $\text{Na}_2\text{HP}\Theta_4$ keine Wirkung und keine Ausgleichung aufeinander ausüben, weshalb die saure Reaction des einen Salzes gemeinsam neben der alkalischen des andern stehen bleibt.

Sättigt man Phosphorsäure mit Natronlauge, so wird ein Intervall eintreten, während dessen Mono- und Dinatriumphosphat gleichzeitig anwesend sein werden, und die Flüssigkeit färbt rothes Lackmus nach violett zu, und blaues nach roth zu, sie reagirt amphoter.

Auf dieses leicht zu beobachtende, eigenthümliche Verhalten von Phosphatgemischen neuerdings aufmerksam gemacht zu haben ist das Verdienst von Fr. Soxhlet*), welcher auch darauf hinwies, dass, indem es eine eigentlich neutrale Lösung eines Alkaliphosphatgemisches gar nicht gibt, und die thierischen Flüssigkeiten solche Phosphate enthalten, eine mehr oder weniger amphotere Reaction eine Eigenthümlichkeit solcher Flüssigkeiten (Milch, Harn etc.) ist.

Soxhlet erklärt es deshalb auch für eine Unmöglichkeit den Harn acidimetrisch zu titiren. Ich habe schon an einem andern Orte**) darauf hingewiesen, dass dies fast etwas zu weit gegangen scheint, da der Harn auch noch andere Säuren enthält und so höchstens der Neutralpunkt etwas unbestimmt erscheint, aber je vorherrschender die Phosphate sind, um so undeutlicher ist ein Uebergang und bei reinen Phosphatgemischen ist davon keine Rede mehr, da man um mehrere CC. Normalnatron hier schwanken kann.

Abgesehen von den thierischen Flüssigkeiten, hat man auch sonst, namentlich in der Agriculturchemie zur Titrirung von Superphosphaten, das Verlangen gehabt, Phosphate zu titiren.

In Mohr's Titirbuch***) ist davon nirgend die Rede; aber Alex. Müller†) und Heinr. Rheineck††) haben die Aufgabe zu lösen versucht.

Alex. Müller hat untersucht wie viel Base (Kalk, Baryt oder Magnesia) von einem Mól. $\text{Na}_2\text{HP}\Theta_4$ in alkalischer Lösung noch aufge-

*) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 6, 1.

**) Annalen d. Chemie 173, 227.

***) 4. Auflage.

†) Ueber das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure in einigen Lösungen. Journ. f. prakt. Chemie 80, 193.

††) Versuch einer alkalimetrischen Phosphorsäurebestimmung. Diese Zeitschrift 7, 51.

nommen wird; er fand, dass diese Menge stark schwankt und 0,73 bis 1,53 Atome beträgt.

Rheineck glaubte, dass das Verhalten der Kalkphosphate zu Lösungsmitteln charakteristisch genug wäre, eine alkalimetrische Methode darauf zu gründen; zur Lösung von $\text{Ca}_3(\text{P}\Theta_4)_2$ z. B. sind 4 Aequivalente Säure nöthig; die geringste Menge Alkali erzeugt einen bleibenden Niederschlag. Man hat bei der Ausführung daher die Phosphorsäure in $\text{Ca}_3(\text{P}\Theta_4)_2$ überzuführen, auszuwaschen, in titrirter überschüssiger Säure zu lösen und zurück zu titriren bis zur eintretenden Trübung.

In neuester Zeit haben Berthelot und Longuinine*) die Sättigungsgrenze zwischen Phosphorsäure und Base zu bestimmen gesucht; aber es wird nicht leicht jemand von ihren Resultaten sich befriedigt zeigen. Als sie titrirtes Barytwasser zu verdünnter Phosphorsäure setzten, so änderte sich die Farbe des Lackmus, wenn man 2 Aequivalente $\text{Ba}\Theta$ für $\text{PH}_3\Theta_4$ verbraucht hat, und nun war die ganze Phosphorsäure gefällt; setzten sie die Säure zum Barytwasser, so brauchte man 2,11 Aeq. Baryt, bei längerer Berührung mit der alkalischen Lösung sollen aber 3 und mehr Aeq. Baryt aufgenommen worden sein, bis zu 3,45 Aeq.

Mit Strontian wurden — so heisst es — dieselben Resultate erhalten; Strontianwasser zu Phosphorsäure gesetzt, bläute das Lackmus bei 1,7 Aeq. Strontian. Mit Kalkwasser soll die Bläuung bei 1,2 Aeq. Kalk eintreten, doch sich erst bei etwa 1,7 Aeq. Kalk vollenden! Von Natron ist gesagt, dass damit die Neutralgrenze schwer zu erkennen sei und dass sie für $\text{H}_3\text{P}\Theta_4$ bei $1\frac{1}{2}$ Aeq. Natron zu liegen scheine etc.

Auf solche Art kann man keine brauchbaren Bestimmungen erhalten, wie Berthelot und Longuinine's Resultate zeigen, wo das Intervall für den Farbstoffumschlag $\frac{1}{2}$ Aeq. Base nöthig hat!

Dass man alkalische, also lösliche Phosphate nicht titriren kann, habe ich schon früher erwähnt, es ist unmöglich, dabei auch nur eine annähernde Ablesung zu machen. Aber es ist auch begreiflich, warum Berthelot und Longuinine mit Barytwasser, Strontian u. s. w. nicht zu einem reinen Resultate kommen konnten. Sind einmal auf $\text{PH}_3\Theta_4$ 2 Aeq. Baryt verbraucht, so ist ein schwer oder kaum lösliches Salz entstanden, das Dibaryumphosphat $\text{Ba}_2\text{H}\text{P}\Theta_4$ und die Titrirung scheint zu Ende, sofern sich alkalische Reaction einstellt.

Wartet man aber, so verschwindet die alkalische Reaction wieder,

*) Chem. Centralblatt 1876 No. 3.

das Dibaryumphosphat bindet noch — aber begreiflich, einmal unlöslich geworden nur schwer — weiter Baryt.

Man kommt nun wegen der langsamen Bindung zu keinem Ziele, und endlich bleibt die alkalische Reaction stehen, noch bevor 3 Aequivalente Baryt verbraucht sind, weil eben ein Theil Ba HPO_4 äusserlich schon von $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ eingehüllt ist. Aehnlich bei Strontian und Kalk, daher alle möglichen Sättigungsverhältnisse bei den Titirungen von Berthelot und Longuinine.

Man kann leicht beweisen, dass das $\frac{2}{3}$ Baryumphosphat noch sauer reagirt, sich also ganz anders zu den Farbstoffanzeigen verhält als die correspondirenden Alkalisalze. Wenn man zu einer Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat, die mit Lackmus gefärbt, also blau ist, neutrales reines BaCl_2 fügt, so schlägt die alkalische Reaction in die saure um und Flüssigkeit wie Niederschlag sind rothviolett.

Noch viel deutlicher ist der Umschlag mit Corallin, wobei die erst rothe Flüssigkeit nach Zusatz von BaCl_2 fast farblos resp. gelblichweiss wird. Jetzt kann man Natronlauge zufließen lassen; die durch den ausgeschiedenen phosphorsauren Baryt milchige Flüssigkeit wird roth, entfärbt sich aber bei einigem Schütteln und Erwärmen wieder, verträgt dann wieder Natron u. s. f., indem nach etlichen Sekunden das Umschlagen der Reaction immer wieder die Bindung der Base anzeigt.

Wenn man diesen Versuch quantitativ verfolgt, so findet man aber, dass die Menge von Base z. B. Normalnatron, welche unter diesen Umständen noch gebunden wird, bis zum definitiven Eintritt der alkalischen Reaction, eine etwas schwankende ist, und weniger als 1 Aeq. beträgt.

Ebensowenig ging es mit Barytwasser neutral zu titiren; es wird vom anfänglich entstandenen Ba HPO_4 noch eine gewisse Menge Baryt aufgenommen und unter Rückschlag zur sauren Reaction gebunden, aber in einfacher Aequivalentmenge kann man den Baryt nicht ausdrücken.

Dieses Verfahren ist also so wenig zu brauchen zur Bestimmung des Sättigungsvermögens der Phosphorsäure, wie jenes von Berthelot & Longuinine.

Nach einigen Versuchen scheint die aufgenommene Barytmenge durchaus abhängig von der Zeit, seit welcher das $\frac{2}{3}$ Phosphat ausgefällt ist; in seinem anfänglichen, flockigen Zustande kann es noch leicht Baryt aufnehmen und verbraucht eine grössere Menge als in dem späteren, namentlich durch Kochen eintretenden, dichteren Zustande.

Im Folgenden soll ein Verfahren beschrieben werden, durch das man sehr einfach und recht befriedigend die Phosphorsäure acidimetrisch bestimmen kann und ebenso die Menge des Alkalis, welches einem löslichen Alkali-Phosphatgemische noch fehlt bis zur Bildung des Triphosphates Na_3PO_4 .

Da man die Gesamtposphorsäure so genau mit Uranlösung titriren kann, so gibt in Verbindung damit die zu beschreibende neue Methode eine vollständige Analyse der Phosphate resp. des Verhältnisses von Phosphorsäure und daran gebundenem Alkali. Salze schwerer Metalle dürfen freilich nicht zugegen sein.

Die Methode ist namentlich anwendbar bei freier Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalien; sie wurde vorzüglich zu einem bestimmten Zwecke erdacht.

Vor einiger Zeit habe ich *) über die nach meinen Ideen von Dr. Posch ausgeführten Versuche referirt, über die Aenderung des Verhältnisses von Säure und Base in Lösungsgemischen durch Diffusion.

Das Ziel, welches ich dabei vor Augen hatte, war der experimentelle Nachweis der Möglichkeit der Secernirung einer sauren Flüssigkeit speciell des sauren Harns aus alkalischem Blute. Diese Versuche waren angestellt worden mit Lösungsgemengen von Mono- und Dinatriumphosphat; da man aber die Acidität der Phosphorsäure nicht titriren konnte, so musste der Natrongehalt gewichtsanalytisch bestimmt werden. Da die Absicht war, diese Versuche gelegentlich weiter zu führen, so war ein einfacheres Verfahren wünschenswerth, um auch die Acidität der Phosphorsäure zu titriren. Ohne Zweifel wird es auch in andern Fällen brauchbar sein.

Das Princip der acidimetrischen Bestimmung ist nun folgendes:

Es muss die Phosphorsäure aus der Lösung weggeschafft werden d. h. sie muss in eine unlösliche, sich an der Reaction nicht mehr betheiligende Verbindung übergeführt werden.

Eine solche Verbindung ist z. B. nicht der $\frac{2}{3}$ phosphorsaure Baryt BaHPO_4 oder die analoge Kalkverbindung, denn diese nehmen wie wir gesehen, mehr weniger leicht noch Base auf. Wohl aber ist eine solche Verbindung der dreibasische phosphorsaure Baryt. Um ihn sofort zu erzeugen, muss soviel resp. mehr Natronlauge zugesetzt werden, als nöthig

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin. 1876. Heft 2.

ist um Na_3PO_4 zu bilden. Dieses Salz setzt man durch Hinzufügung von BaCl_2 in $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, das so gut wie unlöslich ist, um, und titriert nun mit Säure das überschüssige Alkali zurück. Die Ausführung gestaltet sich demnach so einfach als möglich; man misst die zu analysierende (nicht zu concentrirte) Phosphatlösung in einen Kolben, lässt eine abgemessene Menge $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Normalnatronlauge zufließen, färbt mit dem Indicator, fügt eine beliebige Menge BaCl_2 hinzu, erhitzt und titriert nun mit der Säure ($\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure) wie gewöhnlich zurück. Die Flüssigkeit muss heiss gehalten werden, namentlich zuletzt.

Der in der Flüssigkeit schwimmende phosphorsaure Baryt stört die Titrirung nicht, wirkt etwa wie ein unter das Kölbchen gelegtes, weisses Papier und lässt die Farbe deutlich erkennen. Wir haben nicht Lackmus, sondern immer das viel empfindlichere Corallin benützt. Davon genügt bei mässig concentrirter Lösung ein einziger Tropfen, um die ganze alkalische Flüssigkeit sammt der Fällung stark rosenroth zu färben. Anfänglich kann man die Säure im Strahl zufließen lassen; ist der Neutralisationspunkt nahe, so wird die Masse weiss wie Milch, da eine kleine Menge Corallin, die in alkalischer Lösung noch stark roth ist, am Neutralpunkte kaum mehr gefärbt ist, namentlich aber durch den phosphorsauren Baryt verdeckt wird. Man kocht nun im Kölbchen, das nicht zu klein sein darf, auf, wobei gewöhnlich noch einmal eine Rosafarbe auftritt, die man wieder durch ein paar Tropfen Säure verschwinden macht und allenfalls dieses wiederholt. Man kann deshalb auch bei der ersten Titrirung nicht leicht zuviel Säure erhalten.

Die Neutralisation ist eingetreten, wenn bei einigen Minuten langem Kochen die Mischung milchweiss erscheint, höchstens mit einem Stich in's Gelbliche und alles Rosenroth verschwunden ist. Man hat nun nur die verbrauchte Säuremenge von der anfänglich zugesetzten Alkalimenge abzuziehen und die resultirenden CC. Natronlauge repräsentiren die Menge Alkali, welche der Phosphorsäure oder dem Phosphat noch fehlten zur Bildung von Na_3PO_4 . War die titrirte Substanz gewöhnliches phosphorsaures Natrium, so hat man die paradoxe Reaction gemacht, eine alkalische Substanz wieder mit einem Alkali zu titriren. Die erhaltenen Resultate sind recht befriedigend, jedoch freilich kaum so genau, als es sonst das Corallin bei gelösten Säuren und Alkalien zulässt. Immerhin aber haben wir für gut befunden auf $\frac{1}{4}$ Normal-Lösungen zurück zu gehen und die folgenden Belege werden die Verlässlichkeit begründen. Die Zahlen geben uns auch Anhalt dafür, dass die Sättigungscapacität

der Phosphorsäure durch scharf den Aequivalenten folgende Mengen ausgedrückt wird und nicht durch Bruchtheile von Aequivalenten, wie Berthelot und Longuinine angeben.

Titirt man freie Phosphorsäure in der beschriebenen Weise, so braucht man genau 3 Aeq. Natron auf $H_3 PO_4$. Titirt man gewöhnliches Natriumphosphat, so braucht man noch 1 Aeq. Natron; oder 358 Theile $Na_2 H P O_4 + 12 H_2 O$ brauchen 1 Liter Normalnatron.

Titirt man Mononatrium-Phosphat, so braucht man zweimal soviel Natron als schon darin enthalten ist.

Belege.

I. Reihe mit $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure, $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge und $\frac{1}{4}$ Normalnatrium-Phosphat (d. i. 89,5 Grm. im Liter). Da hier das Phosphat halb so stark ist, als die Säure und die Lauge, so musste um 2 CC. Natriumphosphat durch Titiren in Trinatriumphosphat zu verwandeln, gerade 1 CC. Natronlauge nöthig sein, oder die CC. Natronlauge mussten nach Abzug der zum Titiren verbrauchten Säure CC. durch 2 dividirt werden.

Immer wurden 1 Tropfen Corallinlösung und einige CC. conc. Chlorbaryumlösung zugesetzt.

$\frac{1}{4}$ Normal-Natrium-Phosphat	$\frac{1}{2}$ Normalalkali zu	$\frac{1}{2}$ Normalsäure zurück	Alkali verbraucht	Alkali berechnet
20 CC.	10 CC.	0,2 CC.	9,8 CC.	10,0 CC.
20 «	20 «	10,1 «	9,9 «	10,0 «
30 «	20 «	5,2 «	14,8 «	15,0 «
20 «	20 «	10,0 «	10,0 «	10,0 «
20 «	20 «	9,8 «	10,2 «	10,0 «
30 «	30 «	15,0 «	15,0 «	15,0 «

II. Reihe mit einer $\frac{1}{8}$ Natriumphosphatlösung d. i. 44,75 Grm. kryst. phosphors. Natrium im Liter.

$\frac{1}{8}$ Normal-Natrium-Phosphat	$\frac{1}{2}$ Alkali zu	$\frac{1}{2}$ Säure zurück	$\frac{1}{2}$ Alkali verbraucht	$\frac{1}{2}$ Alkali berechnet
30 CC.	15 CC.	7,6 CC.	7,4 CC.	7,5 CC.
40 «	20 «	9,9 «	10,1 «	10,0 «
30 «	15 «	7,4 «	7,6 «	7,5 «
39,25 «	12 «	2,3 «	9,7 «	9,82 «*)

*) Bei dieser und den folgenden 7 Bestimmungen war die abgemessene Phosphatmenge unbekannt und erst nach der Titrirung wurde nachgesehen, wie gross das aus der Bürette abgemessene Volum war.

$\frac{1}{8}$ Normal-Natrium-Phosphat	$\frac{1}{2}$ Alkali zu	$\frac{1}{2}$ Säure zurück	$\frac{1}{2}$ Alkali verbraucht	$\frac{1}{2}$ Alkali berechnet
9,8 CC.	6 CC.	3,55 CC.	2,45 CC.	2,45 CC.
25,4 "	8 "	1,75 "	6,25 "	6,35 "
37,4 "	11 "	1,80 "	9,20 "	9,35 "
30,0 "	12 "	4,45 "	7,55 "	7,50 "
41,4 "	14 "	3,60 "	10,40 "	10,35 "
30,7 "	15 "	7,00 "	8,00 "	7,68 "
39,6 "	14 "	4,15 "	9,85 "	9,90 "

III. Reihe mit $\frac{1}{4}$ Normalsalzsäure, $\frac{1}{4}$ Normalnatronlauge und einer Natriumphosphatlösung von nur $9,4313 \text{ Na}_2 \text{HPO}_4 + 12 \text{ H}_2\text{O}$ im Liter.

(100 CC. dieser Phosphatlösung müssen 10,537 CC. $\frac{1}{4}$ Normalnatronlauge verbrauchen.)

Natrium-Phosphat	$\frac{1}{4}$ Normal-Natronlauge dazu	$\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure zurück	$\frac{1}{4}$ Normal-Alkali verbraucht	$\frac{1}{4}$ Normal-Alkali berechnet
40 CC.	20 CC.	15,5 CC.	4,5 CC.	4,2 CC.
50 "	20 "	14,5 "	5,5 "	5,26 "
100 "	20 "	9,35 "	10,65 "	10,54 "
60 "	20 "	13,50 "	6,50 "	6,32 "
30 "	15 "	11,70 "	3,30 "	3,16 "

IV. Reihe mit freier Phosphorsäure und $\frac{1}{4}$ Normallösungen.

(Die Phosphorsäure enthielt nach der Urantitrirung in 20 CC. 0,6 Grm. Phosphorsäureanhydrid, nach der Bestimmung als pyrophosphorsaures Magnesium in 20 CC. 0,5989 Grm. P_2O_5 .)

Phosphorsäure	$\frac{1}{4}$ Normal-Alkali dazu	$\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure zurück	$\frac{1}{4}$ Normal-Natronlauge verbraucht	$\frac{1}{4}$ Normal-Natronlauge berechnet
10 CC.	60 CC.	10,2 CC.	49,8 CC.	50,7 CC.
10 "	65 "	14,5 "	50,5 "	50,7 "
10 "	65 "	14,8 "	50,2 "	50,7 "
10 "	64 "	13,65 "	50,35 "	50,7 "
10 "	60 "	9,7 "	50,30 "	50,7 "

V. Reihe. Eine neue $\frac{1}{8}$ Phosphatlösung und $\frac{1}{4}$ Normalsalzsäure und Natron.

$\frac{1}{8}$ Normal-Phosphat	$\frac{1}{4}$ Normal-Alkali dazu	$\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure zurück	$\frac{1}{4}$ Normal-Alkali verbraucht	$\frac{1}{4}$ Normal-Alkali berechnet
20,0 CC.	15 CC.	5,1 CC.	9,9 CC.	10,0 CC.
20,0 "	15 "	5,2 "	9,8 "	10,0 "
30,0 "	20 "	5,0 "	15,0 "	15,0 "

$\frac{1}{8}$ Normal- Phosphat	$\frac{1}{4}$ Normal- Alkali dazu	$\frac{1}{4}$ Normal-Salz- säure zurück	$\frac{1}{4}$ Normal-Al- kali verbraucht	$\frac{1}{4}$ Normal-Al- kali berechnet
36,0 CC.	20 CC.	2,1 CC.	17,9 CC.	18,0 CC.
30,0 «	20 «	5,1 «	14,9 «	15,0 «
34,0 «	19 «	2,1 «	16,9 «	17,0 «
30,0 «	20 «	4,05 «	14,95 «	15,0 «
30,0 «	20 «	5,1 «	14,9 «	15,0 «
40,0 «	30 «	10,15 «	19,85 «	20,0 «
30,0 «	22 «	7,05 «	14,95 «	15,0 «

Maassanalytische Bestimmung der Magnesia in Brunnenwassern.

Von

Ludwig Legler,

Assistent an der Chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden.

Folgende Bestimmungsmethode der Magnesia gründet sich auf die Fällbarkeit ihrer löslichen Salze durch Kali- oder Natronlauge als Hydrat, sowie zumal auf die vollkommene Unlöslichkeit letzterer Verbindung in neutralen oxalsauren Alkalien bei gleichzeitiger Ausscheidung des vorhandenen Kalkes als oxalsaurer Kalk, und auf die leichte Bestimmbarkeit der zur Fällung dieses Hydrats verwendeten Kali- oder Natronlauge auf maassanalytischem Wege.

Zur Ausführung der Methode sind erforderlich: Eine Normal-schwefelsäure und Normalnatronlauge (etwa $\frac{1}{10}$ Normallösung), — eine verdünnte Lösung von neutralem oxalsaurem Kali (Natron), etwa $\frac{1}{2}$ -procentig, und als Indicator 1 Tropfen Rosolsäurelösung.

Die Bestimmung selbst gelingt aus einem weiter unten noch zu erörternden Grunde nur in vollkommen von kohlensauren Salzen befreitem Wasser; es lässt sich daher zweckmässig in einer Arbeit in demselben Antheil Wasser die Menge des vorhandenen doppeltkohlensauren Kalkes und der Magnesia feststellen und zwar in folgender Weise:

Man kocht ein bestimmtes Volumen Wasser (etwa 100 CC.) kurze Zeit zur Entfernung der freien und halbgebundenen Kohlensäure, versetzt dasselbe mit titrirter Schwefelsäure im Ueberschuss und, nach kurzem Stehenlassen, mit überschüssiger titrirter Natronlauge, fügt wiederum Schwefelsäure hinzu bis zur Entfärbung und kocht; die Flüssigkeit wird sich bald wieder roth färben, da sich das gebildete doppeltkohlensaure