

den betreffenden Körper auf eine zehnprozentige, farblose Lösung von Natriumbikarbonat und Phenolphthalein einwirken zu lassen, entweder indem man sie in einem Mörser zusammenreibt, oder indem man sie unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang mit der Lösung in Berührung lässt. Durch Umwandlung des Oxyds in Karbonat entsteht Natriummonokarbonat, welches Rotfärbung bewirkt. Wenn die wässrige Bikarbonatlösung mit Phenolphthalein nicht völlig farblos ist, setzt man vorsichtig tropfenweise verdünnte Salpetersäure zu, bis eben Entfärbung eintritt.

Der Verfasser gibt eine Tabelle über das Verhalten verschiedener Metalloxyde bei dieser Behandlung, aus der sich ergibt, dass Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd (gelbes besser als rotes), Wismutoxyd, Zinn-oxyd, Antimonoxyd, gefälltes Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd, Mangan-oxydul, Zinkoxyd, die Reaktion geben, während Mennige, Quecksilber-oxydul, Kupferoxyd, Tonerde, Eisenoxyd und Mangansuperoxyd die Reaktion nicht geben, Kupferoxydul reagiert nur schwach. Alkalische Erden röten schon an und für sich das Phenolphthalein. Geglühte und natürlich vorkommende Oxyde reagieren manchmal nicht, wenn auch das künstliche Präparat gleicher Zusammensetzung Rötung hervorruft.

Bei der Untersuchung fester Brennmaterialien auf kalorimetrischem Wege können, wie E. Goutal¹⁾ hervorhebt, erhebliche Fehler verursacht werden durch einen grösseren Gehalt der Kohlen an Schiefer und durch einen Wasserstoffgehalt des benutzten Sauerstoffs. Ersteren Übelstand kann man vermeiden, indem man die gepulverte Kohle mit einer Mischung von 3 Teilen Methylenjodid und 1 Teil Benzol behandelt und die so von Schiefer befreite Kohle mit Benzol wäscht und dann trocknet, ehe man sie zur Bestimmung benutzt.

Um den Wasserstoffgehalt des Sauerstoffs auszuschliessen, leitet man letzteren durch ein zum Glühen erhitztes, mit Kupferoxyd gefülltes Rohr.

Über Dichtebestimmungen mit der Pipette und das Einstellen titrimetrischer Lösungen nach dem Volumgewicht liegt eine von F. W. Küster und Siegm. Münch²⁾ verfasste längere Arbeit vor. Ersterer weist zunächst die Bedenken zurück, welche sich gegen die Ausführung seiner bereits mit Ph. Siedler³⁾ gemeinschaftlich

1) Ann. Chim. anal. **9**, 242; durch Journal of the chemical Society **86**, II, 686.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **43**, 373.

3) Chemiker-Zeitung 1902, S. 1055.

veröffentlichten Methode zur Herstellung von Titerlösungen erhoben hatten. Jene bestand in der Bereitung einer konzentrierteren Lösung der betreffenden Titersubstanz, Feststellung des Volumgewichts der ersteren auf aräometrischem Wege und Verdünnung derselben nach Maßgabe einer Tabelle. Da nun die Fehlergrenze bezüglich der genannten Volumgewichtsbestimmung nur eine Einheit in der vierten Dezimalstelle betragen darf, so waren Zweifel an der Brauchbarkeit der diesbezüglichen, im Laboratorium gebräuchlichen Apparate rege geworden.

Küster erinnert daran, dass er für den vorliegenden Fall einen Senkkörper von 10 cc Inhalt empfohlen hat, dessen Herstellung und Justierung er genau beschreibt; mit seiner Hilfe soll die erwähnte Bedingung sicher erreicht werden, wenn zugleich auf staubfreie Oberflächen der betreffenden Flüssigkeiten und Abwesenheit von Fettsuren in ihnen Rücksicht genommen wird. Gleichfalls obigem Anspruch genügende Resultate erzielt man bei Anwendung eines grösseren Pyknometers (von zirka 50 cc Inhalt). — Um jedoch den Chemiker unabhängig von dem Gebrauch der beiden genannten Instrumente zu machen, haben Küster und Münch ein Verfahren ausgearbeitet, welches gleichfalls zwecks Einstellung gewisser Titerlösungen die Dichte einer Lösung mittels der Pipette zu bestimmen gestattet. Bei dieser Methode sehen die Verfasser von der Feststellung des wahren Volumgewichts der betreffenden Lösung ab, weil die Pipetten nur schwierig oder gar nicht absolut richtig zu justieren sind, während dies bei einem Senkkörper leicht erreicht werden kann. Sie ermitteln vielmehr durch Wägung einmal die konstante Grösse des sogenannten Wasserwerts der Pipette, das heisst derjenigen Wassermenge, welche bei einer bestimmten Temperatur aus der Pipette ausfliesst, und sodann bei jedem einzelnen Falle unter Einhaltung der gleichen Temperatur die entsprechende Menge der fraglichen Lösung. Durch Division der letzteren Zahl durch den Wasserwert der Pipette wird nun das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Lösung, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, erhalten. Aus diesem Wert berechnet sich das Wasserquantum, welches einer Lösung zuzusetzen ist, um aus ihr eine Normal-, $\frac{1}{10}$ -Normal-Lösung etc. herzustellen. In der vorliegenden Arbeit ist übrigens als Beispiel eine Tabelle aufgeführt, in welcher die diesbezüglichen Angaben für verschiedene Salzsäuren — vom spezifischem Gewicht 1,0500—1,1400 bei 18° C. — als Ausgangsmaterial niedergelegt sind. Hinsichtlich der praktischen Ausführung der Dichtebestimmung mittels

der Pipette teilen die Verfasser verschiedene Anhaltspunkte mit, von denen hier nur die wichtigsten genannt sein mögen.

Es wird zunächst die Verwendung einer eigens konstruierten, sich automatisch einstellenden Überlaufpipette von zirka 100 cc Inhalt empfohlen, da das Einstellen auf die Marke bei den gewöhnlichen Pipetten, auch wenn sie einen Hals von geringem Durchmesser besitzen, nur schwer richtig zu bewerkstelligen ist. Die Bestimmung des Wasserwerts der Pipette geschieht am besten mit fettfreiem, destilliertem Wasser, welches aus dem gewöhnlichen durch sorgfältige Destillation unter Zusatz von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure darzustellen ist. Um die hierbei zu benutzenden Gefässe und Apparate von anhaftenden Fetts Spuren zu befreien, müssen sie zuvor mit einer heissen Lösung von Bichromat und Schwefelsäure gereinigt werden, wohingegen die Benutzung von Alkohol und Äther verwerflich ist. Jede Ausspülung hat mit fettfreiem Wasser zu geschehen.

Da nun gleich dem destillierten Wasser die meisten der hier zur Verwendung kommenden Lösungen Spuren von Fett enthalten, so ist die benutzte Pipette häufig (nach je 4 Bestimmungen), wie oben beschrieben, mit Bichromat und Schwefelsäure zu behandeln. Bezüglich der Temperatur soll berücksichtigt werden, dass die in Frage stehende Lösung und der Arbeitsraum möglichst die gleiche besitzen; zeigen beide nennenswerte Unterschiede, so wird die Temperatur der Pipette auf diejenige der Lösung gebracht, indem man erstere vollständig — mit Ausnahme der beiden Spitzen — dick mit Watte umwickelt und die betreffende Lösung mehrere Male aufsaugt und wieder ausfliessen lässt.

Geschieht das Arbeiten unter Erfüllung dieser Bedingungen, so soll die erhaltene Zahl für das Volumgewicht bis auf $\pm 0,00001$ oder auf $0,01 \text{ } \frac{1}{100}$ dem wahren Wert nahe kommen. Tritt an die Stelle der Überlaufpipette eine gewöhnliche Handelspipette von 100 cc Inhalt, so sinkt die Genauigkeit der Bestimmung bis auf $\pm 0,00005$ oder $0,05 \text{ } \frac{1}{100}$.

Als photometrische Lichteinheit empfiehlt J. E. Petaret¹⁾ ein elektrisch geheiztes Blech aus Palladium, Platin oder Platin-Iridium zu benutzen. Die bestimmte Temperatur soll dabei so kontrolliert werden, dass man die relative Intensität der Strahlung zweier verschiedener Wellenlängen bestimmt. Man schaltet einmal durch eine die Wärmestrahlen absorbierende Glasplatte und einmal durch eine schwarze Fluss-

¹⁾ Electrician **50**, 1012; durch Beiblätter zu den Annalen der Physik **27**, 1079.