

Methode von Victor Meyer und Riddle = 1127° annehmen. Unsere Bestimmungen können also dafür einen Anhalt geben, dass man die für jene empirischen Schmelzpunktproben bisher angenommenen Temperaturen um etwa 100° erhöhen sollte.

Über die Temperaturen, die beim Brennen der Mergel im Ofen herrschten, können wir Folgendes mittheilen: Wir haben in einem hessischen Tiegel die Seger'schen Kegel auf eine Unterlage aufgestellt, den bedeckten Tiegel in den Ofen eingesetzt und am Schlusse des Brandes ihr Verhalten beobachtet.

Bei der intensivsten Hitze des Ofens, die wir durch einen vollkommenen Luftzutritt erzielten, wurden von den eingesetzten Kegeln die Kegel von No. 8 bis 15 glatt zusammengesmolzen; der Kegel 15 eine starke und 16 geringe Verkrümmung. Nach Seger wird es einer Temperatur von 1526° entsprechen (in Wirklichkeit also jedenfalls erheblich mehr, wie wir oben nachgewiesen haben).

In einem bei um die Hälfte vermindertem Luftzutritt angefeuerten Ofen schmolzen die Kegel No. 1, 2, 3, 4 ganz, die übrigen bis No. 10 zeigten nur eine geringe Sinterung. Die Temperatur ist also nach Seger 1237°

Als wir nun die Mergel 10 und 11 der höchsten Temperatur des Ofens ausgesetzt hatten, so bekamen wir vollständig verschlackte Producte. Der Schmelzpunkt dieser Steine wird also unter 1526° (durch Seger'sche Kegel angezeigt) liegen. Die Angaben, die in den Lehrbüchern angeführt sind, wonach die Temperatur, bei welcher der Portlandcement gebrannt wird, auf 2000° zu schätzen ist<sup>20)</sup>, finden sich daher nicht bestätigt. Dieneueren Angaben von M. Meyer<sup>21)</sup>, wonach die Schmelzpunkte verschiedener Cementrohnmischungen nicht weit von einander und zwar bei 1450° (nach Seger'schen Kegeln bestimmt) liegen, werden dagegen richtiger sein. Was die Kegel betrifft, so haben wir die von Dr. Jochum<sup>22)</sup> bemerkte Unregelmässigkeit beim Schmelzen nicht beobachtet.

Die Antwort von Seger, worin er diese Unregelmässigkeit im Schmelzen auf die Unregelmässigkeiten des Feuers im Ofen zurückführt, welche durch die Luftströmungen hervorgebracht werden, scheint demnach berechtigt zu sein. Bei uns wurde die Erhitzung der Kegel in einer ruhenden Luftregion vorgenommen.

Technisch-chemisches Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zurich.

### Zur titrimetrischen Trennung von Hydroxyden und Carbonaten und Bicarbonaten und Carbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia.

Von

Dr. C. Kippenberger.

(Aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angew. Chemie der Universität München.)

Ich habe unlängst an anderer Stelle<sup>1)</sup> dargethan, dass Hämatoxylin, Gallein, Alcannin, Gentianablau, Bleu de Lyon und Bleu de Poirrier mit den Carbonaten und Bicarbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia, wie auch mit den jeweiligen einzelnen Carbonaten und Bicarbonaten der genannten Basen verschiedene Farbenercheinungen geben, und dass letztere nicht allein eine qualitative Unterscheidung der an diese verschiedenen Basen gebundenen Kohlensäure ergeben, sondern auch eine quantitativ verlaufende titrimetrische Trennung von Carbonat und Bicarbonat ermöglichen. Die Farbenercheinungen der genannten Indicatoren sind bei einzelnen Carbonaten von den durch die Hydroxyde hervorgerufenen verschieden, während die der letzteren untereinander gleich sind. Folgende Zusammenstellung möge die verschiedenartige Reactionsfähigkeit der Indicatoren gegenüber den verschiedenen Carbonaten und Hydroxyden übersichtlich wiedergeben:

Durch:	Hämatoxylin	Gallein	Alcannin	Gentianablau	Bleu de Lyon	Bleu de Poirrier
Hydroxyd	blau	blau	blau	dunkelblau	roth	roth
Alkali- { carbonat bicarbonat }	roth {	blau, allmählich roth werdend roth	blau roth	roth blau	roth blau	bei concentr. Lös.: roth verd. - blau
Alk. Erd- { carbonat bicarbonat }	roth {	roth	roth	blau	blau	blau
Magnesium- { carbonat bicarbonat }	blau roth	blau roth	blau roth	blau {	roth blau {	blau

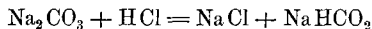
<sup>20)</sup> Michaelis S. 136.

<sup>21)</sup> Fischer's Jahresb. 1887, 826.

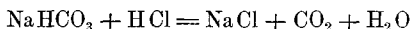
<sup>22)</sup> Thonind. 88, No. 6.

<sup>1)</sup> Forschungsber. über Lebensmittel, Hyg., forens. Chem. I. 1894, Heft 9.

Titriert man eine carbonathaltige Lösung mit Säure, so wird bekanntermaassen nach den Gleichungen:



und



zunächst das Carbonat in Bicarbonat verwandelt. War nun die verschiedenartige Reaction der Farbenerscheinungen der genannten Indicatoren gegenüber den Hydroxyden, Carbonaten und Bicarbonaten eine quantitativ verlaufende, oder präziser ausgedrückt: trat die für Bicarbonat charakteristische Färbung erst nach der vollständigen Umwandlung von Carbonat in Bicarbonat ein, so lag es nahe, die Indicatoren zur quantitativen Bestimmung der Hydroxyde neben Carbonaten zu verwerthen. Und in der That ergaben die Versuche Resultate, welche zur Aufstellung von Titrationsmethoden berechtigten. Die Titration erfolgte da, wo die Flüssigkeit ein geringes Volumen einnahm, in einem mit Gummistopfen fest verschliessbaren Reagenscylinder oder in einem engen Cylinder mit Glasstöpsel, und dort, wo diese durch Vermehrung des Volumens der Flüssigkeit nicht ausreichten, in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche entsprechender Grösse unter langsamem Zusatz von Säure, wodurch ein Verlust an Kohlensäure möglichst vermieden wurde. Indem sich nun Methylorange mit den meisten Indicatoren vermischen lässt, ohne dass dadurch die Reactionsfähigkeit dieses Indicators gegenüber der Säure an Schärfe einbüsst, lässt sich die Bestimmung der kohlensauren Verbindungen neben Hydroxyden und auch die der Bicarbonate neben den Carbonaten in einer Operation ausführen.

Anwendung von Hämatoxylin. Benutzt wurde eine möglichst neutral eingestellte Lösung von Hämatoxylin in 50 proc. Alkohol. Da Hämatoxylin mit Alkalicarbonat und -bicarbonat rothe Farbenerscheinung gibt (mit Bicarbonat dunkelroth), so lässt sich dasselbe zur Bestimmung beider Verbindungen neben einander nicht benutzen, wohl aber lässt sich eine Bestimmung von Magnesiumcarbonat neben Alkalicarbonat bewirken, da Magnesiumcarbonat mit dem Indicator eine charakteristische Blaufärbung zeigt, auch wenn Alkalicarbonat in nicht allzugrosser Menge zugegen ist.

100 cc einer Magnesiumcarbonatlösung, die nach genauer Titrations- und Gewichtsanalyse 0,001239  $\text{MgCO}_3$  enthielten, zur Sättigung also 29,5 cc  $\frac{1}{100}$  N.-Säure verbrauchten, ergaben nach Zusatz einiger Tropfen der Hämatoxylinlösung von blau bis zur purpurvioletten Färbung titriert (= Bi-

carbonatbildung): je 10,8 und 10,2 cc  $\frac{1}{100}$  N.- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Wurde ein Zusatz von beliebigen Mengen Baryumcarbonatlösung gemacht, so waren nöthig: je 10,6, 10,5 10,1 cc  $\frac{1}{100}$  N.- $\text{H}_2\text{SO}_4$  und nach Zusatz von 10 cc  $\frac{1}{10}$  Natriumcarbonatlösung wurden verbraucht: je 11,9, 11,6, 11,2 cc  $\frac{1}{100}$  N.- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die Resultate differiren um etwa ein Drittel als Minus von der theoretisch berechneten Menge Säure (= 14,75 cc  $\frac{1}{100}$  N.- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und es lässt sich dies dadurch erklären, dass das sich hierbei bildende Magnesiumbicarbonat in Sesquicarbonat und freie Kohlensäure zerfällt, eine Thatsache, die ich an der bereits oben citirten Stelle<sup>2)</sup> mit analytischen Belegen ergänzt habe und die sich auch bei der nachfolgenden Anwendung des Gallein als Indicator nochmals zeigen wird. Das Magnesiumsesquicarbonat selbst gibt mit Hämatoxylin noch blaue Färbung.

Die Beispiele zeigen aber auch, dass Magnesiumcarbonat vor dem Alkalicarbonat in Bicarbonat oder richtiger in Sesquicarbonat umgewandelt wird, und erst dann, wenn sich die Sesquicarbonatbildung bei Magnesium vollzogen hat, wird auch Alkalicarbonat zunächst in Sesquicarbonat umgewandelt werden, was aus dem merklichen Mehrverbrauch an Säure gegenüber dem bei der Titration mit der reinen Magnesiumcarbonatlösung ersichtlich ist. Eine Sesquicarbonatverbindung der alkalischen Erden scheint es aber nicht zu geben, denn es müsste sonst auch hier der Verbrauch an Säure ein erhöhter gewesen sein.

Setzt man einer Mischung von Alkalihydroxyd und -carbonat Hämatoxylin hinzu, so tritt nicht etwa eine das Hydroxyd charakterisirende Blaufärbung ein, sondern es entsteht eine Mischfarbe, etwa dunkelklatschroth. Ist dann nach langsamem Säurezusatz das Hydroxyd durch eine äquivalente Menge Säure in Neutralsalz umgewandelt, so erscheint die das Alkalicarbonat charakterisirende Rothfärbung.

Anwendung von Gallein. Zur Verwendung gelangte eine 1 proc. alkoholische, möglichst neutral eingestellte Galleinlösung. Gallein eignet sich zur Titration von Lösungen der Carbonate der Alkalien und der der Magnesia bedeutend besser als Hämatoxylin. Die Titration geschieht von der blauen bis zur hellrothen Färbung.

Setzt man einer Mischung von Alkalihydroxyd- und -carbonatlösung Gallein

<sup>2)</sup> Kritische Studien über die Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern. Forschungsber. über Lebensm., Hyg., forens. Chem. I. 1894.

		der Theorie entsprechen
100 cc Magnesiumcarbonatlösung (Zus. wie oben)	verbrauchten: 12,3 cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14,75 cc
5 - $\frac{1}{20}$ Natriumcarbonatlösung	- 12,1 -	12,25 -
100 - Mg CO <sub>3</sub> -Los. + 5 cc $\frac{1}{20}$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Los.	- 27,0 -	27,00 -

hinzu, so gibt dieses zwar die charakteristische Blaufärbung, aber die Rothfärbung tritt nicht erst nach Zusatz einer zur Bildung von Hydroxyd in Neutralsalz und Umwandlung von Carbonat in Bicarbonat berechneten Menge Säure ein, sondern bereits früher und es ist anzunehmen, dass die Sesquicarbonatbildung hier ebenfalls einen Einfluss auf die Farbenveränderung des Gallein ausübt, jedoch mit dem vor Hämatoxylin hervortretenden Unterschiede, dass bereits das Sesquicarbonat und nicht erst die über Sesquicarbonat hinausgehende kohlensäure Verbindung (wie dies bei Anwendung von Hämatoxylin der Fall ist) die Veränderung hervorruft. Setzt man z. B. zu 10 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumcarbonatlösung einige Tropfen Gallein hinzu, so tritt eine Blaufärbung ein, welche schon nach Zusatz von 2,4 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure in eine deutlich erkennbare Rothfärbung umschlägt; mischt man nun 5 cc N.-Natriumhydroxydlösung hinzu, so tritt wieder Blaufärbung ein und nach 1,5 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäurezusatz ist die Mischung bereits abermals roth. Hier hatte sich aus der Natriumcarbonatlösung durch den Säurezusatz zunächst nicht etwa Natriumbicarbonat neben Carbonat gebildet, sondern sämtliches Carbonat war in Sesquicarbonat verwandelt (= Rothfärbung); nach Zusatz von Natriumhydroxyd trat die als Sesquicarbonat gebundene Kohlensäure mit dem Hydroxyd in Wirkung unter Bildung von Natriumcarbonat (= Blaufärbung), worauf nach entsprechendem Säurezusatz wieder die Rothfärbung des Sesquicarbonates eintreten musste. Nebenbei ist dann noch zu berücksichtigen, dass bei längerer Einwirkung von Alkalicarbonatlösung auf Gallein die zuerst eingetretene Blaufärbung in Roth umzuschlagen pflegt (je nach Concentration nach 5—15 Minuten), daher ein entsprechend schnelles Arbeiten nothwendig ist, wodurch kleine Fehler durch Kohlensäureverlust nur selten vermieden werden.

Es ergibt sich nach den theoretischen Betrachtungen von selbst, dass bei Mischungen von Hydroxyden und Carbonaten durch Säurezusatz zunächst Hydroxyd zu Neutralsalz und dann erst das Carbonat in Bicarbonat verwandelt werden wird, denn wäre dies nicht der Fall, so müsste ja Bicarbonat neben Hydroxyd bestehen und dies kann nicht sein, da die mehr als zu Monocarbonat gebundene Kohlensäure dann mit dem Hydroxyd

zur Bildung von Carbonat in Wirkung treten wird. Die oben erwähnten Beobachtungen mit Hämatoxylin ergänzen diese Thatsache, und die mit Gallein gefundenen Farbumschläge beweisen ferner, dass auch nicht Bicarbonat neben Carbonat bestehen wird, sondern dass sich alsdann Sesquicarbonat bilden wird und erst von dem Momente an, wo sämtliches Monocarbonat in Sesquicarbonat verwandelt sein wird, tritt Bildung von Bicarbonat ein. Wohl lässt sich die Trennung von Bicarbonat und Carbonat durch Titration unter Anwendung von Gallein von blau- bis zur hellrothen Färbung bewirken, der Übergang ist aber nur für den mit diesem Indicator sehr Geübten annähernd genau fixirt, und es erscheint, dass die Resultate desto besser ausfallen, je verdünnter die Titrationssäure ist (natürlich bis zu einem gewissen Grade; am besten eignet sich solche von  $\frac{1}{100}$  N.-Stärke). Es wird dadurch eine momentan zu heftige Kohlensäureentwicklung vermieden, welche auf Gallein störend einwirkt. Setzt man alsdann einen Tropfen Methylorangelösung (0,5 proc. Lösung in Wasser) zu der Mischung und titrirt mit Säure bis zur beginnenden Rosafärbung, ohne Rücksicht zu nehmen auf die dunklere Mischfarbe, welche nach kurzem Säurezusatz entsteht, so sind sämtliche Carbonate mit Säure neutralisirt.

10 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumcarbonatlösung verbrauchten so bis zu der durch den Farbumschlag deutlich erkennbaren Bicarbonatbildung: je 5,2 bis 5,35 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure und nach Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Methylorangelösung insgesamt: je 10,05 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure.

Bei der Titration von 1 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumcarbonatlösung + 25 cc Wasser mit  $\frac{1}{100}$  N.-Schwefelsäure war der Farbumschlag schon bedeutend wahrnehmbarer; es wurden hier verbraucht je: 5,15 und 5,10 cc  $\frac{1}{100}$  N.-Schwefelsäure und nach Zusatz von Methylorange genau 10 cc, also eine die Gesamtmenge Kohlensäure genau anzeigende Menge Säureflüssigkeit. —

Eine in jeder Hinsicht brauchbare und bequeme Verwerthung für die titrimetrische Bestimmung von Hydroxyden neben Carbonaten und Carbonaten neben Bicarbonaten können aber nur diejenigen Indicatoren beanspruchen, welche gegen Sesquicarbonat genau so wie gegen Carbonat reagieren und erst mit Bicarbonat Farbumschläge ergeben, und dies ist bei der

Anwendung von Phenolphthalein, Alcannin und Bleu de Lyon der Fall. Zur Verwendung gelangen:

eine 1 proc. alkoholische Lösung von Phenolphthalein bez. Bleu de Lyon und eine gesättigte, möglichst genau eingestellte alkoholische Alcanninlösung (aus dem extractförmigen Präparat bereitet).

Anwendung von Gentianablauf und Bleu de Poirrier (C<sub>4</sub>B), sowie die von Indigschwefelsäure und Flavescin. Gentianablauf, welches mit Alkalicarbonat rothe Färbung ergibt, steht an Intensität dieser Reactionerscheinung der bei denen bei oben angegebenen Indicatoren sehr nach, und erst in Lösungen von der Stärke der Normal-

	Phenolphthalein		Alcannin		Bleu de Lyon		Theoretisch berechnet
	roth	farblos	blau	roth	roth	blau	
100 cc MgCO <sub>3</sub> -Lös. (wie oben) = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Carbonat in Bicarbonat),	14,6		15,2; 15,5 15,7		schon nach Zusatz von 7,1 roth		14,75
sodann mit Methylorange bis rosa = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Neutralisationspunkt) in Sa.							
	29,3		29,55		29,5		29,50
10 cc $\frac{1}{10}$ N.-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Carbonat in Bicarbonat)	4,9; 5,0		5,0; 5,0		5,0; 5,0		5,0
nach Zusatz von Methylorange bis rosa = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
	10,0; 10,0		10,0; 10,0		10,0; 10,0		10,0
1 cc $\frac{1}{10}$ N.-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 25 cc H <sub>2</sub> O = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,75; 4,85 10,0		5,0; 5,0 10,0		4,95; 5,0 10,0		5,0 10,0
nach Zusatz von Methylorange bis rosa = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
5 cc $\frac{1}{10}$ N.-KOH + 10 cc $\frac{1}{10}$ N.-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Hydroxyd in Neutralsalz und Carbonat in Bicarbonat)	10,0; 9,9		10,0; 10,0		10,0; 10,0		10,0
nach Zusatz von Methylorange bis rosa = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
	15,0		15,0		15,0		15,0
0,5 cc $\frac{1}{10}$ N.-KOH + 0,5 cc $\frac{1}{10}$ N.-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 25 cc H <sub>2</sub> O = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,4		7,5		7,5		7,5
nach Zusatz von Methylorange bis rosa = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
	10,0		10,0		10,0		10,0
9 cc $\frac{1}{10}$ N.-KOH + 1 cc $\frac{1}{10}$ N.-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,5		9,5		9,5		9,5
nach Zusatz von Methylorange bis rosa = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
	10,0		10,0		10,0		10,0
9 cc $\frac{1}{10}$ N.-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 1 cc $\frac{1}{10}$ N.-KOH = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,4		5,5		5,5		5,5
nach Zusatz von Methylorange bis rosa = cc $\frac{1}{100}$ N.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
	10,0		10,0		10,0		10,0

Die erhaltenen Zahlen ergeben, dass Bleu de Lyon gegenüber Magnesiumcarbonat nicht scharf genug reagiert, um zur quantitativen Bestimmung desselben benutzt werden zu können, und dass Alcannin mit Magnesiumcarbonat um ein geringes zu hohe Resultate ergibt, was letzteres wiederum auf die leichte Dissociationsfähigkeit des Magnesiumbicarbonates zurückzuführen sein wird. Alcannin ist gegen freie Kohlensäure wenig empfindlich und daher ist bei der Titration der Magnesiumcarbonatlösung ein Plus an Kohlensäure und somit auch ein Plus an Titrationssäure die nothwendige Folge. Die Titrationen lassen aber fernerhin erkennen, dass alle drei Indicatoren durch ihre verschiedene Reactionsfähigkeit den Unterschied von Bicarbonaten und Carbonaten wie den von Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien scharf zu erkennen geben, selbst dann, wenn sehr verdünnte Lösungen, wie solche in der Stärke von 250. Normal, angewandt werden. Alcannin, Bleu de Lyon, und vornehmlich das erstere, geben im Vergleiche mit Phenolphthalein schärfere Reactionen als dieses, voraussichtlich deshalb, weil Phenolphthalein gegen freie Kohlensäure empfindlicher ist als jene.

flüssigkeiten würde die Brauchbarkeit dieses Indicators in Betracht zu ziehen sein.

Bleu de Poirrier, C<sub>4</sub>B, ein von Engel und Ville zur titrimetrischen Bestimmung von Alkalihydroxyd neben -carbonat empfohlener Farbstoff<sup>3)</sup>, gibt nach Angabe dieser mit Alkalicarbonat blaue, mit Hydroxyd rothe Färbung. Werden nun hydroxyd- und carbonathaltige Lösungen mit Säure bis zur blauen Farbe unter den von den Autoren angegebenen Cautelen — 10 bis 20 cc Flüssigkeit, langsames Zufließenlassen der Säure, um locale Kohlensäureentwicklung zu verhüten — titirt, so ist Hydroxyd neutralisirt und die Gesamtmenge Kohlensäure lässt sich dann in einem Apparat, wie solcher zur Ammoniakbestimmung üblich ist, durch Versetzen mit Säure, Auffangen der Kohlensäure in Kalilauge und Zurücktitriren des überschüssigen Hydroxydes bestimmen. (Z. anal. 1888, 38.) Bicarbonate neben Carbonaten, sowie auch freie Kohlensäure neben Bicarbonaten werden durch Zufügen von Kalilauge und Zurücktitriren des überschüssigen Hydro-

<sup>3)</sup> Compt. r. 100, 1073; Bull. soc. chim. 44, 1885, 17.

xyd ebenfalls unter Benutzung dieses Indicators bestimmt. — Die ungünstige Kritik Lunge's (Berl. Ber. 1885, 3291), nach welcher bei der Bestimmung von Hydroxyden neben Carbonaten beständig zu niedrige Resultate erzielt werden, veranlassten Engel und Ville zur Feststellung der angegebenen Cautelen. Als ich nun das Poirrier'sche Blau zur Titration der Carbonate benutzen wollte, fand ich, dass concentrirte Alkalicarbonatlösungen mit demselben roth gefärbt werden und erst, sobald die Concentration der Lösung der Stärke von Normalflüssigkeit gleichkam, trat blaue Färbung ein, dabei war aber bei durchscheinendem Lichte ein ganz deutlicher Stich in's Röthliche wahrzunehmen. Wurde die Farbe der Flüssigkeit auf weisser Unterlage betrachtet, so erschien sie rein blau. Lösungen in der Stärke der  $\frac{1}{10}$  N.-Flüssigkeit dagegen waren sowohl bei auffallendem, wie durchscheinendem Lichte charakteristisch blau gefärbt, ähnlich der Farbe der Fehling'schen Mischung. Sesquicarbonat- und Bicarbonatlösungen endlich zeigten, wie vorausszusehen war, deutlich hellere Blaufärbung, da der Indicator, wie dies Engel und Ville bereits angegeben haben, gegen Säure sehr empfindlich ist. Aber auch durch Wasserzusatz wird der Indicator beeinflusst und schlägt dabei leicht in Roth über, so dass er sich bei Feststellung der Carbonate in ganz verdünnten Flüssigkeiten — verdünnter als  $\frac{1}{10}$  Normal — ebenfalls nicht eignen würde. Die Ausführung des Vorschlags nach Göbel (Chemzg. 1889, 696) Mischungen von Alkalihydroxyden mit -carbonaten mit Säure zunächst unter Benutzung von Phenolphthalein bis zum Eintritt der Farblosigkeit zu versetzen (= Sättigung des Hydroxydes und Umwandlung des Carbonats in Bicarbonat), und hierauf nach Zusatz einiger Tropfen Bleu de Poirrier von der hellblauen bis zur dunkelblauen Farbe zu titrieren, wobei die Differenz zwischen farblos (bez. hellblau) und dunkelblau die Hälfte des vorhandenen Alkalicarbonates und diese Zahl dann von dem Säurenverbrauch der ersten Titration abgerechnet die dem Hydroxyd äquivalente Menge Säure anzeigen würde, lässt, wie der Versuch zeigt, an Deutlichkeit des Farbenumschlags zu wünschen übrig. Bessere Resultate erzielte ich, indem ich der mit Bleu de Poirrier versetzten Flüssigkeit nach Titration von der rothen bis zur blauen Farbe (= Neutralisation des Hydroxyds) einige Tropfen Methylorange zusetzte und nun mit Säure weiter titrirte. Zunächst tritt eine missfarbige, grünlich-bräunliche Färbung der Flüssigkeit ein, beim Zufügen der Säure sieht man dann dort, wo

dieselbe eintröpfelt, lila gefärbte Streifen und genau im Neutralisationspunkte schlägt die inzwischen mehr grünlich gewordene Farbe in charakteristisch Blau über, jedoch nur dann, wenn die angewandte Menge des Bleu de Poirrier die des Methylorange überwiegt. Fügt man hingegen etwas mehr Methylorange, oder auch nur eine dem Zusatz von Bleu de Poirrier gleichkommende Menge Methylorange hinzu, so tritt die den geringsten Überschuss von Säure scharf charakterisirende Rosa-färbung des Methylorange hervor, und dieser Farbenumschlag erscheint noch deutlicher als der durch Bleu de Poirrier unter Benutzung von nur wenig Methylorange beobachtete. Wie aus alledem ersichtlich, dürfte die Anwendung von Bleu de Poirrier für die Praxis wenig geeignet sein, da Concentration der Carbonatlösung das Resultat allzusehr beeinflusst. Bei verdünnten Hydroxydlösungen habe ich, ebenso wie Lunge, beständig zu niedere Resultate erhalten; so trat z. B. in einer Mischung von 5 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Kalilauge + 10 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumcarbonatlösung schon ein deutlicher Umschlag von Roth in Blau ein, als erst 5 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure verbraucht waren, während nach der Theorie erst nach 10 cc Säurezusatz eine Blaufärbung hätte eintreten müssen.

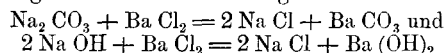
Noch weit ungenauer fallen die Resultate bei Anwendung von Indigblauschwefelsäure aus, welche ebenfalls von Engel und Ville zur titrimetrischen Bestimmung von Hydroxyden neben Carbonaten empfohlen wurde (C. r. 100, 1074).

F. Lux empfahl den von ihm durch eine besondere Destillationsart aus Eichenholz gewonnenen und gereinigten Indicator, Flavescin genannt, zur titrimetrischen Trennung von Alkalihydroxyd und -carbonat, wie auch zur Bestimmung von Bicarbonaten neben Carbonaten (Z. anal. 1880, 457). Auf Zusatz von Alkalicarbonat zu Flavescinlösungen tritt Gelbfärbung ein und das kohlensaure Alkali wird dabei in Flavescin und doppeltkohlensaures Salz zerlegt. Alkalibicarbonat hingegen wird von Flavescin nicht zerlegt und daher auch die Verbindungen von Flavescin mit Alkalien durch überschüssige Kohlensäure in doppeltkohlensaure Salze und Flavescin übergeführt, wobei die durch Alkali hervorgerufene Gelbfärbung verschwindet und Entfärbung des Flavescin eintritt. L. ergänzt diese Angaben an der Hand einer Reihe von Analysenresultaten und lässt zur Trennung von Hydroxyden und Carbonaten unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaassregeln — Arbeiten in der Kälte, sanftes Umrühren zur Vermeidung von Kohlensäureverlust — zu der mit Flavescin versetzten und dadurch

gelb gefärbten Flüssigkeit Säure bis zur Entfärbung zufließen, worauf mit Alkali zurücktitriert wird, wodurch Hydroxyd + der Hälfte des als Carbonat vorhandenen Alkalis angezeigt wird. Alsdann wird mit überschüssiger Säure versetzt, die Kohlensäure durch Kochen vertrieben und mit Alkali abermals bis zur gelben Farbe zurücktitriert. Hier ergibt sich dann die Hälfte des vorhandenen Carbonats und daraus und aus der ersten Titration in bekannter Weise das freie Alkali. Zur Trennung von Bicarbonat und Carbonat wird die mit Säure im Überschuss versetzte, also entfärbte Flüssigkeit zunächst mit Alkali auf Gelb zurücktitriert, wodurch die Hälfte des Carbonats unter Bildung von Bicarbonat aus der anderen Hälfte neutralisiert wird. Durch nunmehrigen Säurezusatz im Überschuss und Vertreiben der Kohlensäure durch Kochen wird das ursprünglich vorhandene oder aus dem Monocarbonat gebildete Bicarbonat zersetzt und der Säureüberschuss kann mit Alkali zurücktitriert werden. Das Verfahren liefert bei exacter Durchführung recht brauchbare Resultate, ist aber durch die Nothwendigkeit des Kochens der Flüssigkeit, um die freie Kohlensäure zu vertreiben, etwas umständlich. Ich habe gefunden, dass Methylorange auch durch Flavescin nicht beeinflusst wird und habe bei Benutzung dieses Indicators in je der zweiten Phase beider angegebenen Untersuchungsgänge sehr genaue Resultate erzielt und vereinfacht sich die Methode dadurch wesentlich. Der Zusatz von Methylorange geschieht natürlich erst dann, wenn in je der ersten Phase der Untersuchungen mit Alkali auf Gelb zurücktitriert worden ist.

Bei den oben beschriebenen Methoden veranlasste der jeweilige Zusatz des Indicators mit den Hydroxyden und kohlensauren Salzen Farbenveränderungen, welche die Trennung beider durch einfache Titrations ermöglichten. Die Methoden der quantitativen Bestimmung, denen Umsetzungen zu Grunde liegen, sind zu bekannt, um dieselben an dieser Stelle ausführlicher zu erörtern; ich beschränke mich darauf, die von Lunge (Chem. Ind. 1881, 369) empfohlene Methode, bei welcher mittels  $\frac{1}{2}$  N.-Ammoniaklösung im Überschusse Bicarbonat in Carbonat umgewandelt wird und die überschüssig zugesetzte Menge Ammoniaklösung nach Versetzen mit überschüssiger Chlorbaryumlösung durch Titration eines aliquoten Theiles des Filtrates bestimmt wird, zu erwähnen, wie an die ähnliche, von Böckmann empfohlene Methode, wobei Ammoniak durch Natronlauge ersetzt ist und dadurch die Filtration umgangen wird, zu erinnern.

Die bekannte Trennungsmethode von Hydroxyd und Carbonat mittels Chlorbaryumlösung nach den Gleichungen:



ergibt unter strenger Beobachtung der sich von selbst ergebenden Vorsichtsmaassregeln zwar brauchbare Resultate, welche aber an Genauigkeit ebenso wie an Bequemlichkeit und Schnelligkeit in der Ausführung der Methode hinter denen der oben angegebenen Titrations mit Alcannin, Phenolphthalein und Bleu de Lyon weit zurückstehen.

Die Berechnung für Hydroxyd, Carbonat und Bicarbonat bei Anwendung der Titrationsmethoden ergibt sich leicht. In Lösungen, welche Hydroxyd und Carbonat enthalten, wird bei der ersten Phase der Titration eine dem Hydroxyd + der Hälfte der gebundenen Kohlensäure äquivalente Menge Säure verbraucht, die zweite Phase der Titration (mit Methylorangezusatz) zeigt nur die Hälfte der gebundenen Kohlensäure an, woraus sich dann Hydroxyd aus der Differenz ergibt. Bei Mischungen von Bicarbonaten und Carbonaten ist bei der ersten Phase der Titration eine der Hälfte der Monocarbonate äquivalente Menge Titrationssäure nöthig, während die zweite Phase der Titration die Hälfte der ursprünglich zu Monocarbonat gebundenen Kohlensäure + der Gesamtmenge der Monocarbonatsäure, welche in der ursprünglichen Flüssigkeit als Bicarbonat gebunden war, anzeigt. Gesammttitrationssäureverbrauch (1. + 2. Phase) ist also äquivalent der Gesammtmonocarbonatsäure, während sich die ursprünglich als Bicarbonat gebundene Kohlensäuremenge durch Differenz aus dem Säureverbrauch der zweiten Phase minus dem der ersten Phase der Titration ergibt und durch 2 dividirt die wahre halbgebundene, d. h. die in der Flüssigkeit mit Monocarbonat zu Bicarbonat gebundene Menge Kohlensäure anzeigt.

Will man mit diesen Titrationsmethoden gelöstes Hydroxyd der alkalischen Erden neben Alkalihydroxyd bestimmen, so lässt sich dies leicht in der Weise ausführen, dass man zunächst die dem Gesammthydroxyd äquivalente Menge Säure durch Titration unter Benutzung von Phenolphthalein oder eines der anderen empfindlichen Indicators feststellt und sodann in einem anderen Theile der Flüssigkeit das Hydroxyd der alkalischen Erden mit titrirter Alkalicarbonatlösung fällt und in einem aliquoten Theile des Filtrates das überschüssige Alkalicarbonat neben Alkalihydroxyd, wie oben angegeben, mit Alcannin, Bleu de Lyon oder Phenolphthalein bestimmt, wonach sich durch Be-

rechnung leicht Hydroxyd der alkalischen Erde und Hydroxyd des Alkalis in der ursprünglichen Flüssigkeit berechnen lässt.

In analoger Weise lässt sich Magnesiumcarbonat bei gleichzeitig gelöstem Alkalicarbonat durch Natriumhydroxydlösung trennen (Erhitzen der Lösung ist nothwendig), oder aber der Gehalt an Magnesiumcarbonat mit Hämatoxylin und sodann der Gesamtcarbonatgehalt mit Methylorange feststellen, wobei aber im letzteren Falle, wie oben näher erörtert worden ist, ungefähr nur  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Magnesiumcarbonates als solches angezeigt werden würde.

Von der Thatsache nun ausgehend, dass Alkalihydroxyd mit freier Kohlensäure Carbonat und Alkalicarbonat mit freier Kohlensäure Bicarbonat bildet, lassen sich auch leicht Methoden zur Bestimmung der freien Kohlensäure neben Bicarbonaten aufstellen, sofern ein gegenüber freier Kohlensäure wie gegenüber des angewandten Carbonates oder Hydroxydes empfindlicher Indicator zugegen ist. Und hierbei eignen sich am besten Phenolphthalein und Tropäolin 000, worüber ich an der zu Anfang dieser Arbeit citirten Stelle nähere Angaben gemacht habe und auf jene verweise. Auf die Benutzung und Bedeutung der Indicatoren Hämatoxylin, Gallein, Alcannin, Gentianablauf und Bleu de Lyon für die qualitative und quantitative Analyse in ungebundener Kohlensäure freien Wässern bez. Flüssigkeiten habe ich ebenfalls in genannter Arbeit und zwar im III. Abschnitte derselben an der Hand einer Reihe untersuchter Wässer hingewiesen.

### Über die quantitative

### Bestimmung von Mangan, Magnesium, Zink, Kobalt und Nickel mittels der Oxalatmethode nach Prof. A. Classen.

Von

Dr. G. Nass.

#### Mangan.

Als ich vor einiger Zeit die quantitative Bestimmung des Mangans mittels der Oxalatmethode nach Prof. Classen vornahm, konnte ich so überaus befriedigende Resultate, wie sie Herr Classen für diese Methode anführt, nicht erhalten. Ja, die Bestimmungen führten zu ganz ungenügenden Zahlen, die die erlaubte Fehlergrenze ganz bedeutend überschritten.

Diese Thatsache nun bestimmte mich, die angeregte Methode genau durchzuführen

und einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen und im Anschluss hieran auch einige Versuche über die entsprechenden Vorschläge zur quantitativen Bestimmung von Magnesium, Zink, Kobalt und Nickel anzustellen.

In seinem „Handbuch der quantitativen chemischen Analyse“, IV. Auflage (1891) S. 33 bez. 28 gibt Herr Prof. Classen<sup>1)</sup> zur Bestimmung des Mangans folgende Vorschrift.

Man füge zu der 20 bis 25 cc betragenden wässrigen neutralen Lösung des Mangansalzes so viel neutrales Kalumoxalat (1 Th Kalumoxalat in 3 Th Wasser gelöst), bis der entstandene Niederschlag von Manganoxydhydrat sich unter Bildung von Mangankalumoxalat wieder gelöst hat, erhitzt zum Sieden, füge nach und nach unter Umrühren so viel concentrirte Essigsäure (80 bis 90 proc.) hinzu, bis nach dem Absitzen des Niederschlages auf weiteren Zusatz von Essigsäure keine Fällung mehr entsteht, und setze das Kochen unter stetem Umrühren noch kurze Zeit fort. Die Menge der Essigsäure soll mindestens das Volumen der zu fallenden Flüssigkeit betragen. Nach etwa sechsstündigem Stehen des gut bedeckten Gefasses bei etwa 50° filtrire man den Niederschlag ab und wasche mit einer Mischung aus gleichem Volumen conc. Essigsäure, Alkohol und Wasser so lange aus, bis ein Tropfen des Filtrats, auf dem Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlässt. Das Manganoxydhydrat führe man dann durch Glühen im Platintiegel in Manganoxydoxydul über. Bei nicht genügendem Auswaschen enthält der Niederschlag Kalumoxalat, das beim Glühen Kalumcarbonat gibt, welches, nach Prüfung mit Lackmuspapier, durch Digeriren mit Wasser auf dem Sand- oder Wasserbad zu lösen und von dem Rückstand durch Filtriren und Auswaschen mit heissem Wasser zu entfernen ist.

Als Beleganalysen fügt Herr Classen (Z. anal. 16, 316) die folgenden an:

20 cc einer Manganchlorurlosung gaben im Mittel aus 2 Bestimmungen 0,3375 g Schwefelmangan.

20 cc derselben lieferten	0,2975
20 - - -	0,2965
20 - - -	0,2965

im Mittel also 0,2968 g Manganoxydoxydul.

0,3775 g MnS entspr. 0,2131 Mn = 1,0655 g Mn f. 100 cc  
0,2965 g  $Mn_3O_4$  - 0,2137 Mn = 1,0665 g - - 100 -

Ferner wird angegeben (das. 317), dass die Anwesenheit von Chlorammonium und Chlorkalium die Genauigkeit der Methode nachtheilig beeinflusst.

In der mir zu Gebote stehenden Litteratur fand ich nur zwei Veröffentlichungen über diese Methode. Zunächst eine Broschüre von Dr. F. Kessler: „Über die Bestimmung des Mangans, besonders in Eisen-Manganlegirungen“. Dieselbe befasst sich hauptsächlich nur mit der Trennung von Mangan und Eisen und führt als Nach-

<sup>1)</sup> S auch Z. anal. 16 S. 315 Ber. deutsch. G. X. 2. S. 1315.