

# Kaliumhydrokarbonat als azidi- und alkalimetrische Grundsubstanz.

Von

G. Incze.

(Aus dem Laboratorium der Chemischen Reichsanstalt zu Budapest.)

Während das Kaliumhydrokarbonat als Ursubstanz in der internationalen Literatur völlig unbekannt ist, fand es in einer dreissig-jährigen Praxis in den ungarischen Laboratorien eine weitgehende Anwendung<sup>1)</sup>.

Die langjährige Benutzung bewies die Verlässlichkeit des Salzes als titrimetrisches Urmaß vollauf. Es ist zu bedauern, dass die engen Grenzen der ungarischen Sprache, in welcher C. v. Than's Arbeit<sup>2)</sup>, in der er das Salz für diese Zwecke vorschlug, erschien, der Verbreitung dieser ausgezeichneten Titersubstanz, Schranken stellte.

Die vorliegende Abhandlung möchte die Einführung der Kenntnis dieser langbewährten, prachtvollen zweiten<sup>3)</sup> Grundsubstanz des grossen ungarischen Chemikers, in die internationalen Literatur auf Grund einer sorgfältigen Prüfung unternehmen.

Die genannte Arbeit, in der C. v. Than von der Untersuchung des Kaliumhydrokarbonats berichtet, stammt aus dem Jahre 1887 und hat das praktische Ziel verfolgt, für Apotheker ein handliches Verfahren zu bieten, mittels dessen man ohne Benutzung einer analytischen Wage und ohne eine nachherige Kontrolle des Titers die in den Apotheken gebräuchliche Normalsäuren genau bereiten kann.

Diese Anweisung, deren Ausarbeitung von jenem Gedanken geleitet war, dass die Apotheker, wenigstens in jener Zeit, in feineren analytischen Arbeiten nicht bewandert waren, bestand darin, dass man 10 g Kaliumhydrokarbonat abwägen und die einzustellende Säure aus einer Art Wägebürette bis zum Neutralisationspunkt, indem man in der Wärme und mit Lackmus arbeitete, zufließen zu lassen brauchte. Wenn

1) Vergl. den in der Zwischenzeit erschienenen Beitrag von L.W. Winkler „Über die Darstellung der Normalsalzsäure“ Zeitschr. f. angew. Chemie 28, I, 264 (1915); diese Zeitschr. 54, 603 (1915).

2) *Mathematikai és természettudományi értesítő* (1887-8) 117.

3) Die erste war das Kaliumbijdodat, diese Zeitschr. 16, 477 (1877).

man nun die zehnfache Menge der für 10 g Substanz verbrauchten Säure auf ein Liter verdünnt hatte, so erhielt man eine Normalsäure von 0,001 Genauigkeit.

Wenn man die Anweisung sorgfältig befolgt, kann man sich davon überzeugen, dass man zu einer Normalsäure von versprochener Genauigkeit gelangt. Das eigentliche Verdienst dieser Arbeit ersehe ich aber nicht darin, dass ein so einfaches und doch genaues Verfahren geboten, sondern, dass eine, wie sich das im Laufe dieser Arbeit auch zeigen wird, ausgezeichnete Titersubstanz eingeführt wurde.

Zwar enthält v. Than's Arbeit, welche den Ausgangspunkt der Verbreitung dieser Grundsubstanz in Ungarn bildet, Belege für die Verlässlichkeit des Salzes; zwar erwies die Praxis, wenigstens in Ungarn, wie ich schon erwähnt habe, die Brauchbarkeit desselben; trotzdem wird die Anführung von Ergebnissen eingehender, sorgfältig ausgeführter Untersuchungen nicht ohne Interesse sein, wenn man bedenkt, dass die Maßanalyse seit 30 Jahren enorme Fortschritte machte, dass mit der Vergrößerung der Anzahl von Ursubstanzen die Forderungen an dieselben gesteigert wurden, besonders, wenn diese Untersuchungen angestellt sind, um die Frage zu beantworten, ob das Kaliumhydrokarbonat als Ursubstanz diesen höheren Ansprüchen genügen kann.

Die Leitlinien der auszuführenden Versuche sind mit den an die Ursubstanzen gestellten Anforderungen gegeben. Dieselben können im Folgenden zusammengefasst werden: Eine Grundsubstanz muss entweder aus dem Handel leicht zu verschaffen oder durch einfache Darstellungsmethode möglichst rein herzustellen sein, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften müssen von konstanter Natur sein, schliesslich muss sie zu jeder Zeit, in unveränderter Beschaffenheit zur Verfügung stehen. Sie soll ohne jede Vorbereitung abwägbar sein und ein hohes Äquivalentgewicht besitzen.

Wie die nachfolgende Arbeit, welche sich auf eine Prüfung aller der aufgezählten Ansprüche von verschiedenen Standpunkten aus erstreckte, beweisen wird, sind diese Anforderungen in den Eigenschaften des Kaliumhydrokarbonats verkörpert.

### 1. Das Äquivalentgewicht des Kaliumhydrokarbonats.

Einer der Hauptgründe, welche C. v. Than beim Entwurf seines Verfahrens, Normalsäure zu bereiten, zur Wahl des Kaliumhydrokarbonats als Grundsubstanz bewegt haben, war die Grösse des Äquivalentgewichtes

desselben. Denn es ist nicht zu übersehen, dass bei seiner Anweisung nur eine Tariervage zur Verwendung kam, und daher der durch die Empfindlichkeit derselben bedingte Fehler um so kleiner war, eine je grössere Menge von der betreffenden Ursubstanz abgewogen zu werden brauchte.

Meine bescheidenen Anschauungen würden mir niemals gestatten, dass ich von einer Grundsubstanz, um bei entsprechender Gelegenheit die nötige Menge mit der Pipette abmessen zu können, eine Normallösung bereite. Öfters beobachtete ich aber in technischen Laboratorien, dass man solche Normallösungen von Titrsubstanz vorrätig hält: dies ist der Grund, dass ich den aus der Grösse des Äquivalentgewichtes entspringenden Vorteil, welcher bei Verwendung einer analytischen Wage in der Tat nur geringfügig ist, näher auseinanderzusetzen für nötig erachte.

Die Genauigkeit der titrimetrischen Arbeit ist nicht die Funktion der absoluten Menge der abgewogenen Titrsubstanz, sondern der durch die Grösse des Äquivalentgewichtes bedingten Menge. Nur scheinbar gleicht sich jener Vorzug, welcher in dem grösseren Äquivalentgewicht besteht, dadurch aus, dass die abzuwägende Menge Substanz, mit niedrigerem Äquivalentgewicht, so viel mal vergrössert wird, als der Quotient der beiden ergibt. Um den prinzipiellen Vorzug, welcher in der Tat nur bei Verwendung von grösseren Messvorrichtungen (Tariervage, Gebrauch von bereitgehaltenen Normallösungen der Urmasse) von praktischer Bedeutung ist, klarzulegen, stellen wir die nachstehenden Überlegungen an.

Wenn von zwei Substanzen A und B, A ein x-mal grösseres Äquivalentgewicht hat als B, so beansprucht die gleiche Menge Normallösung eines Stoffes C, x-mal mehr der A- als der B-Substanz.

Werden nun, wegen der Unempfindlichkeit der gebrauchten Wage oder durch die Art der Benutzung der Titrsubstanzlösungen, Fehler verursacht, so machen sie bei der Verwendung der A-Substanz einen x-mal kleineren Betrag aus als bei B; denn der Quotient der gewogenen Menge A-Substanz und des Fehlers ist x-mal kleiner als im Falle der B-Substanz.

Bedenkt man, dass das Äquivalentgewicht eines titrimetrischen Urmaasses immer ein Quotient,  $G = \frac{M}{a}$  ist, wobei G das Äquivalentgewicht, M das Molekulargewicht und a die Valenz derjenigen Verbindung

bedeutet, worauf sich die Äquivalenz der betreffenden Grundsubstanz in der vorwaltenden Reaktion bezieht, so beträgt  $G$  einen um so kleineren Wert, je grösser die Valenz  $a$  ist, d. h. das Äquivalentgewicht ist der Valenz indirekt proportional. Infolgedessen ist eine Grundsubstanz in bezug auf diejenige Reaktion am empfindlichsten, bei welcher ihr Molekulargewicht dem Äquivalentgewicht gleichkommt; und im Falle von zwei solchen Substanzen, welche dieselbe Grösse des Molekulargewichts besitzen, von welchen aber in einer und derselben Reaktion der A-Stoff ein  $x$ -mal grösseres Äquivalentgewicht hat als B, ist die A-Substanz der B-Substanz vorzuziehen.

Wird das Erörterte zum Beispiel auf den speziellen Fall von Kaliumhydrokarbonat und Natriumkarbonat angewendet, so gestaltet sich die Sache folgendermaßen: das Kaliumhydrokarbonat und das Natriumkarbonat haben ungefähr dasselbe Molekulargewicht (100,1 und 106), das Verhältnis der Äquivalentgewichte beträgt aber 2:1. Das Molekulargewicht des ersteren gilt in seinem vollen Betrag als Äquivalentgewicht, in bezug auf die Reaktion mit Salzsäure, während das Äquivalentgewicht des zweiten nur der Hälfte seines Molekulargewichtes gleich ist. Es ist also in der obigen Formel  $a$ , bezüglich des Kaliumhydrokarbonats, gleich eins, wodurch der günstigste Fall, das mögliche Maximum des Äquivalentgewichtes, bei demselben Betrag des Molekulargewichtes, das heisst die grösste Genauigkeit, in der Einstellung, erreicht wird.

Dieselbe Quantität von beiden verbraucht Normalsalzsäure-Mengen im Verhältnis von 2:1. Diese Proportion zwischen der verbrauchten Säure und der angewendeten Substanz bleibt, weil das Äquivalentgewicht der Valenz indirekt proportional ist, konstant, so dass man 106 g Natriumkarbonat abwägen muss, um die gleiche Genauigkeit wie bei dem Abwägen von 100,1 Kaliumhydrokarbonat zu erreichen.

Aus dem grösseren Betrag an Äquivalentgewicht entstammt also ein prinzipieller Vorzug, welcher besonders bei technischen Arbeiten Bedeutung hat. Derselbe gestaltet zum Beispiel die Verwendung des Kaliumhydrokarbonats dem Natriumkarbonat gegenüber, numerisch ausgedrückt, zweimal günstiger.

Weitere Vorzüge des grösseren Äquivalentgewichtes sind, wenn der Gedanke auch noch so verlockend ist, nicht zu verzeichnen, weil die anderen Operationsfehler sich durch die Äquivalenz der Substanzen ausgleichen.

Das Äquivalentgewicht des Kaliumhydrokarbonats beträgt rund 100 (100,11), und für technische Zwecke bringt dieses den Vorteil der einfacheren Berechnung mit sich.

## 2. Die Darstellung des Salzes und Reinheit der Handelspräparate.

Alle die Methoden, welche zu seiner Darstellung vorgeschlagen wurden, unterwarf ich einer Untersuchung. Es führte aber sehr weit, wenn ich darüber berichten sollte, wie die verschiedenen Bereitungsverfahren sich verhalten haben. Das reinste Präparat auf dem einfachsten Wege zu erhalten, gelang mir nach dem Verfahren von Pesci<sup>1)</sup>. Nach dieser Methode, welche in kurzem Referat nur mangelhaft an dem angegebenen Ort niedergelegt ist, verfährt man so, dass man aus Alkohol kristallisiertes Kaliumhydroxyd in 80 procentigem Weingeist löst und so lange Kohlensäure einleitet, als noch Kristalle ausfallen. Die Erfahrung lehrt, dass die alkoholische Kalilauge nicht konzentrierter als zweimal normal sein darf, sonst erstarrt die Lösung zu einer breiartigen Masse, und die auf ein Nutschfilter gebrachten, mit Alkohol ausgewaschenen Kristalle enthalten nicht nur Kaliumhydrokarbonat, sondern auch Kaliumkarbonat.

Das richtig bereitete Präparat muss nach dem Waschen mit Weingeist in einem Kohlensäure-Strom getrocknet werden, wie es bei der Besprechung der chemischen Eigenschaften des Salzes näher begründet wird.

Das Umkristallisieren des Salzes lässt sich ohne Zersetzung auf Grund der Unlöslichkeit desselben in Alkohol, meinen Erfahrungen nach, derart vornehmen, dass man zu der Lösung so lange Alkohol zufügt, als sich noch Kristalle ausscheiden.

Das Aufbewahren geschieht am vorteilhaftesten in Kristallform, in gut eingeschliffenen Pulvergläsern, und zwar wird das Salz nur unmittelbar vor der Benutzung pulverisiert (Begründung siehe in Abschnitt 4 und 5).

Auf diese Weise bereitete ich drei Präparate. Die darauf folgende Analyse erwies, dass sie von gleicher Reinheit waren.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung des Glührückstandes und auf die Ermittlung des Kalium- und Kohlensäure-Gehaltes. Das Kalium wurde als Sulfat, die Kohlensäure nach Finken er bestimmt.

Die erhaltenen Werte legten, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ein Zeugnis für die absolute Reinheit des Präparates ab.

1) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 9, 83 (1876).

Tabelle 1.

Nummer des Präparates	Ver- such	Glührückstand			Kaliumgehalt			Menge der entw. Kohlensäure			Diff. zum theoret. Wert 43,96 o/o
		Angew. KHCO <sub>3</sub> in g	Berech- nete Menge in g	Ge- fundene Menge in g	Angew. KHCO <sub>3</sub> in g	Gewog. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in g	Kalium in o/o	Diff. zum theoret. Wert 39,06 o/o	Angew. KHCO <sub>3</sub> in g	Gewog. CO <sub>2</sub> in g	
1	a	5,1162	3,5314	3,5510	1,0346	0,9006	39,13	2,1128	0,9278	43,91	- 0,05
	b	4,9944	3,4474	3,4468	1,0524	0,9150	39,01	2,2182	0,9738	43,90	- 0,06
	c	5,0132	3,4604	3,4600	1,2112	1,0572	39,12	2,1636	0,9500	43,90	- 0,06
2	a	5,0200	3,4651	3,4648	1,0000	0,8720	39,13	2,1564	0,9470	43,91	- 0,05
	b	4,9168	3,3938	3,3934	1,0082	0,8762	39,00	2,1442	0,9414	43,90	- 0,06
	c	5,0816	3,5076	3,5070	1,0114	0,8824	39,15	2,1284	0,9340	43,88	- 0,08
3	a	5,1038	3,5229	3,5222	1,0028	0,8728	38,96	2,1268	0,9336	43,89	- 0,07
	b	5,2026	3,5911	3,5906	0,9992	0,8674	38,94	2,1374	0,9386	43,91	- 0,05
	c	4,9814	3,4384	3,4380	1,0246	0,8900	38,97	2,0976	0,9206	43,88	- 0,08
1	a	5,0322	3,4735	3,4730	1,3252	1,1524	39,02	2,0812	0,9136	43,90	- 0,06
	b	5,1906	3,5828	3,5824	1,5024	1,3057	38,99	2,0980	0,9218	43,93	- 0,03
	c	4,9958	3,4484	3,4486	1,4936	1,3020	39,11	2,0616	0,9056	43,92	- 0,04
2	a	5,1234	3,5364	3,5360	1,3872	1,2094	39,04	2,1012	0,9230	43,92	- 0,04
	b	5,2210	3,6088	3,6032	1,4828	1,2886	39,00	2,1164	0,9290	43,89	- 0,07
	c	5,0000	3,4512	3,4506	1,5004	1,3039	38,98	2,0816	0,9148	43,94	- 0,02
3	a	4,9986	3,4503	3,4500	1,5002	1,3037	39,00	2,0652	0,9070	43,91	- 0,05
	b	4,9904	3,4446	3,4440	1,4934	1,2978	38,99	2,0854	0,9030	43,93	- 0,03
	c	5,0300	3,4720	3,4714	1,5016	1,3056	39,02	2,0010	0,8786	43,90	- 0,06
4	a	5,0112	3,4590	3,4584	1,4966	1,3036	39,08	2,1018	0,9230	43,91	- 0,05
	b	5,0100	3,4581	3,4576	1,5022	1,3055	38,99	2,1212	0,9310	43,89	- 0,07
	c	5,0024	3,4529	3,4522	1,3988	1,2121	39,02	2,1324	0,9368	43,93	- 0,03

Präparate von eigener  
Bereitung

Handelspräparate

Eine zweite Versuchsreihe wurde ausgeführt, um festzustellen, ob das aus dem Handel bezogene Salz rein genug ist, und ob die Mühe der Bereitung erspart werden kann. Es wurden vier Präparate, 1—2 mit der Bezeichnung „Kahlbaum zur Analyse mit Garantieschein“ und 3—4 mit der Aufschrift „Kahlbaum zur Analyse“, untersucht. Die erlangten Ergebnisse sind gleichfalls in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Wenn man sich die erhaltenen Werte aller untersuchten Präparate vergegenwärtigt, so kommt man zu dem Schluss, dass das Kaliumhydrokarbonat im Handel in genügend reinem Zustande zu haben ist, um als Grundsubstanz in der Maßanalyse verwendet werden zu können.

### 3. Physikalische Eigenschaften.

Seit lange sind die physikalischen Eigenschaften des Salzes von verschiedenen Forschern eingehend studiert und klargestellt worden, so dass diese Abhandlung sich auf eine Zusammenfassung derselben beschränken kann.

Das Kaliumhydrokarbonat bildet farblose, monokline Prismen vom spezifischen Gewicht 2,17<sup>1)</sup>. Es löst sich in Wasser schwerer als das Karbonat.

Die Löslichkeit nach Dibbits<sup>2)</sup> beträgt in Grammen auf 100 g Wasser bei verschiedener Temperatur

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
22,5	27,7	33,2	39,0	45,3	52,2	60,0

Die Werte sind auf Grund der bei der Analyse gefundenen K-ionen-Konzentration berechnet.

Die Löslichkeit in Alkohol beträgt 1 : 1200, ist also sehr gering<sup>3)</sup>.

### 4. Chemische Eigenschaften.

Auf Grund der Untersuchungen von Rose<sup>4)</sup>, Dibbits, Gernez<sup>5)</sup>, Gautier<sup>6)</sup>, Lescour<sup>7)</sup>, van Riemsdyk<sup>8)</sup> können wir vom chemischen Charakter des Kaliumhydrokarbonats das folgende Bild gewinnen.

1) Clarke, Constants of nature, Part. I Washington 2. Aufl. 1888. — Schroeder, Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg 1873.

2) Journal f. prakt. Chemie (2) **10**, 439 (1874); diese Zeitschr. **14**, 147.

3) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. II, a, S. 24 (1886).

4) Poggendorff's Annalen **34**, 149.

5) Comptes rendus **64**, 606.

6) Comptes rendus **83**, 275.

7) Ann. chim. phys. (6) **28**, 423. (1892).

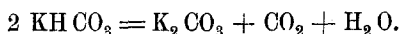
8) De scheik. werking der warmte op anorg. verbindingen, S. 77.

Das Kaliumhydrokarbonat ändert sich, in absolut trockenem Zustand, an der Luft nicht. In feuchtem oder in gelöstem Zustande verliert es Kohlendioxyd. Der Verlust ist eine Funktion des Kohlensäuregehaltes des umgebenden Raumes.

Diese Feststellungen wurden bei der Darstellung und Aufbewahrung des für titrimetrische Zwecke bestimmten Präparates, wie ich schon berichtet habe, verwertet.

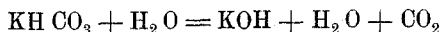
Um ein einwandfreies Präparat zu erhalten, muss man es von den letzten Wasserspuren befreien, was am besten durch Trocknen in Kohlensäurestrom erfolgen kann. Die Verwendung von anderen Gasen ist deshalb ausgeschlossen, weil, wie oben erwähnt, der Kohlensäureverlust von dem Kohlensäuregehalt des umgebenden Raumes bedingt wird. Ein Trocknen mit anderen Gasen führt zu einem Kohlensäureverlust.

Beim Erhitzen wird es nach der folgenden Gleichung zersetzt:



Die Zersetzung des trockenen Salzes fängt bei 100—105° an und ist bei 190° beendet. Diese Eigenschaft wird bei der Prüfung des Salzes auf Reinheit, wie wir gesehen haben, verwertet. Wenn nämlich das Salz nicht ausschliesslich aus Kaliumhydrokarbonat besteht, ist das Gewicht des Glührückstandes nicht gleich dem berechneten. Die Reaktion ist übrigens umkehrbar und verläuft in geschlossenem Raume, wie leicht verständlich, nicht vollständig.

Gegen Phenolphthalein weist die wässrige Lösung des Kaliumhydrokarbonats fast neutrale, bei stärkerer Verdünnung, der Hydrolyse zufolge, im Sinne der folgenden Gleichung:



alkalische Reaktion auf. Der Partialdruck des Kohlendioxyds ist also in verdünnteren Lösungen grösser als in konzentrierteren, folglich ist die Grösse der Zersetzung einer Kaliumhydrokarbonatlösung der Verdünnung direkt proportional.

Aus diesem Grunde empfahl ich die Umkristallisation des Salzes durch Verdrängung desselben aus der kalten Lösung mittels Alkohols.

Von der Aufzählung weiterer chemischer Eigenschaften des Kaliumhydrokarbonats werde ich absehen, wie ich es bei den physikalischen getan habe, denn der Gesichtskreis des speziellen Standpunktes, von welchem aus das Salz in der gegenwärtigen Arbeit betrachtet wird, gestattet keine weiteren Einzelheiten.



## 5. Das Veränderungsvermögen des Salzes während der Aufbewahrung.

Die Bedingungen der Veränderlichkeit des Kaliumhydrokarbonats sind eigentlich durch den eben geschilderten chemischen und physikalischen Charakter desselben derart festgelegt, dass sie keiner weiteren Prüfung bedürfen. Der Analytiker aber, der seine Feststellungen durch Erfahrung erlangt und sich der Theorie nur bedient, um dieselben zu einem organischen Bau zu gestalten, kann sich mit blossen theoretischen Herleitungen nicht begnügen, ohne sie in der Tat nachzuprüfen. Daher sind die weiter ausgeführten Untersuchungen nicht als überflüssige zu betrachten.

Das Kaliumhydrokarbonat enthält kein Kristallwasser, es kann also keine Verwitterung eintreten. Wenn doch eine Verminderung an Gewicht zu verzeichnen wäre, so wäre das nur dem eventuellen Kohlensäureverlust zuzuschreiben. Über eine eventuelle Gewichtsvermehrung hingegen gäbe die Erscheinung der Hygroskopizität Auskunft.

Um mich über das Verhalten des Salzes diesen Veränderungs-möglichkeiten gegenüber zu informieren, führte ich Versuche aus, bei welchen zwei von den, in dem vorhergegangenen, auf Zusammensetzung untersuchten Präparaten verwendet wurden, und zwar eins von den selbsthergestellten und eins von den aus dem Handel bezogenen.

Die Präparate wurden in einer Kristallisierschale mit einem Trichter bedeckt, dessen Ablaufrohr, um das Einfallen von Staub zu verhindern, mit Watte lose verstopft war, und in einem trockenen Arbeitsraum den Einwirkungen der Luft ausgesetzt.

Nach gewissen Zeiträumen wurde jedesmal von der betreffenden Probe eine vollständige Analyse ausgeführt.

Auf die Bestimmung des Glührückstandes allein konnte ich mich nicht verlassen, wie es C. v. Than früher tat, denn das Ziel meiner Untersuchungen, das Kaliumhydrokarbonat in die wissenschaftlichen Laboratorien einzuführen, wäre hierdurch nicht gefördert worden. Es hätte jemand einwenden können, dass die Konstanz des Gewichtes und die des Glührückstandes nicht die absolute Beweiskraft besitzt, um das Unverändertsein des Präparates darzulegen, da die Zunahme an Wasser und die Bildung von Karbonat sich ausgleichen könnten. Um auch diesem Einwand entgegenzutreten zu können, scheute ich nicht die Mühe, welche mich die Prüfungen kosteten.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2 veranschaulicht. Präparat 1 ist von eigener Herstellung, Präparat 2 hin-

Tabelle 2.

Tage	Ver- such	Gewichtsänderung an der Luft			Bestimmung des Glüh- rückstandes			
		Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Gewichts- änderung in mg	Angew. KH CO <sub>3</sub> in g	Be- rechnete Menge in g	Ge- fundene Menge in g	
Präparat 1	0	a	10,0040	—	—	5,0120	3,4595	3,4589
		b	10,0120	—	—	5,1040	3,5230	3,5225
	1	a	10,0012	10,0012	0,0	4,9678	3,4290	3,4297
		b	10,0234	10,0232	— 0,2	5,1238	3,5367	3,5360
	7	a	10,1000	10,1002	+ 0,2	5,1020	3,5217	3,5210
		b	10,0000	10,0000	0,0	4,9790	3,4367	3,4362
	14	a	10,0028	10,0026	— 0,2	5,1010	3,5209	3,5208
		b	10,0136	10,0134	— 0,2	5,0024	3,4678	3,4685
	30	a	10,0128	10,0024	— 1,4	5,0000	3,4512	3,4519
		b	10,0000	9,9992	— 0,8	4,9946	3,4475	3,4482
	90	a	10,0112	10,0002	— 11,0	4,9816	3,4385	3,4394
		b	9,9984	9,9876	— 10,8	4,9992	3,4507	3,4517
	180	a	10,0060	9,9848	— 21,2	5,1000	3,5203	3,5215
		b	9,9922	9,9708	— 21,4	5,0822	3,5080	3,5094
Präparat 2	0	a	10,0000	—	—	5,1200	3,5341	3,5339
		b	10,0422	—	—	5,2138	3,5988	3,5982
	1	a	10,0228	10,0228	0,0	5,1300	3,5410	3,5404
		b	9,9916	9,9918	+ 0,2	5,1102	3,5273	3,5268
	7	a	10,0600	10,0600	0,0	5,0214	3,4660	3,4655
		b	10,0000	10,0000	0,0	5,1602	3,5618	3,5612
	14	a	9,9890	9,9888	— 0,2	4,9886	3,4434	3,4428
		b	9,9900	9,9902	+ 0,2	4,9912	3,4452	3,4456
	30	a	10,1002	10,0990	— 1,2	5,0938	3,5160	3,5168
		b	10,0218	10,0210	— 0,8	5,0896	3,5131	3,5138
	90	a	10,0184	10,0076	— 10,8	4,9918	3,4456	3,4464
		b	10,0024	9,9914	— 11,0	5,3014	3,6593	3,6598
	180	a	10,1026	10,0818	— 20,8	5,1872	3,5805	3,5818
		b	9,9894	9,9682	— 21,2	5,1900	3,5824	3,5836

Tabelle 2.

Kaliumgehalt				Menge der entw. Kohlensäure			
Angew. KH CO <sub>3</sub> in g	Gewog. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in g	Kalium in %	Diff. zum theoret. Wert 39,06 %	Angew. KH CO <sub>3</sub> in g	Gewog. CO <sub>2</sub> in g	CO <sub>2</sub> in %	Diff. zum theoret. Wert 43,96 %
0,9964	0,8658	38,99	− 0,07	2,1672	0,9516	43,90	− 0,06
1,0026	0,8746	39,14	+ 0,08	2,0968	0,9214	43,94	− 0,02
1,0212	0,8878	39,01	+ 0,05	2,0128	0,8838	43,91	− 0,05
1,0348	0,9017	39,10	+ 0,04	2,1016	0,9222	43,88	− 0,08
1,0110	0,8779	38,96	− 0,10	2,0024	0,8800	43,94	− 0,02
1,0226	0,8920	39,14	+ 0,08	2,0116	0,8834	43,91	− 0,05
1,0082	0,8756	38,97	− 0,09	2,0124	0,8830	43,87	− 0,09
1,0000	0,8724	39,15	+ 0,09	2,1236	0,9320	43,91	− 0,05
1,1326	0,9878	39,13	+ 0,07	2,1348	0,9370	43,89	− 0,07
0,9980	0,8700	39,11	+ 0,05	2,2116	0,9708	43,89	− 0,07
1,2042	1,0500	39,12	+ 0,06	2,1128	0,9272	43,88	− 0,08
1,2134	1,0575	39,09	+ 0,03	2,1526	0,9446	43,88	− 0,08
1,1316	0,9858	39,10	+ 0,04	2,1382	0,9376	43,84	− 0,12
1,1262	0,9827	38,96	− 0,10	2,0408	0,8946	43,83	− 0,13
1,0234	0,8928	39,15	+ 0,09	2,0562	0,9036	43,95	− 0,01
1,0142	0,8847	39,14	+ 0,08	2,0612	0,9050	43,90	− 0,06
1,1232	0,9796	39,13	+ 0,07	2,0826	0,9154	43,95	− 0,01
1,0384	0,9058	39,14	+ 0,08	2,0000	0,8782	43,91	− 0,05
1,0626	0,9268	39,13	+ 0,07	2,0126	0,8836	43,90	− 0,05
1,1266	0,9822	39,12	+ 0,06	2,2012	0,9672	43,93	− 0,03
1,2368	1,0744	38,97	− 0,09	2,1874	0,9606	43,91	− 0,05
1,2174	1,0576	38,98	− 0,08	2,2100	0,9716	43,96	− 0,00
1,1028	0,9578	38,97	− 0,09	2,1912	0,9620	43,90	− 0,06
1,0616	0,9260	39,13	+ 0,07	2,2004	0,9658	43,89	− 0,07
1,0222	0,8896	39,04	− 0,02	2,1110	0,9260	43,86	− 0,10
1,0426	0,9098	39,16	+ 0,10	2,1230	0,9310	43,85	− 0,11
1,1878	1,0360	39,13	+ 0,07	2,0988	0,9212	43,89	− 0,07
1,1014	0,9570	38,99	− 0,07	2,0874	0,9152	43,84	− 0,12

gegen aus dem Handel bezogen. Die Proben wurden 180 Tage lang an der Luft liegen gelassen und erfuhren, wie die Messungen und die Analysen bezeugen, nur Änderungen, welche innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen. Das Salz ist also an der Luft nicht hygroskopisch.

An der Luft, denn ich führte Versuche in einem mit Dampf gesättigtem Raume aus, wobei die Substanz Wasser anzog. Nur der Vollständigkeit halber berichte ich über diese Experimente.

Betrachten wir aber die Sache vorerst an der Hand der Theorie. Wenn das Kaliumhydrokarbonat an der Luft zerfliesslich wäre, müsste es Lösungen bilden können, deren Dampfdruck weniger als 0,6 von dem des Wassers bei gleicher Temperatur beträgt, denn die Luft ist gewöhnlich zu 60 bis 70 % mit Wasserdampf gesättigt.

Da das Kaliumhydrokarbonat, wie wir gesehen haben, in Wasser ziemlich leicht löslich ist, ist vorauszusehen, dass bei entsprechender Gestaltung der anderen Faktoren eine Hygroskopizität desselben herbeigeführt werden kann.

Wird nämlich das Kaliumhydrokarbonat in mit Wasserdampf gesättigte Luft gestellt, so wird es einem grösseren Dampfdruck und zwar dem Maximum bei der betreffenden Temperatur ausgesetzt. Liegt dieser maximale Dampfdruck höher als der der Lösung des Stoffes bei derselben Temperatur, so ist die Wasseranziehung eine unverzügliche Folge.

Die ausgeführten Versuche wurden derart angestellt, dass die entsprechenden Mengen des Salzes in Wäggläschen in einen Exsikkator, dessen Boden mit Wasser beschickt war, gebracht wurden. Die Grösse der Wasseraufnahme wurde aus der erfolgten Gewichtszunahme des Präparates bestimmt.

Die Proben nahmen immerhin relativ wenig Wasser auf, sie zerflossen aber nach Monaten gänzlich.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und erklären sich selbst.

Zu der Verwitterung, das heisst zum Kohlensäureverlust des Salzes, muss noch bemerkt werden, dass es in Pulverform mehr dieser Gefahr ausgesetzt ist als in Kristallform, was bei der Aufbewahrung des Präparates zu berücksichtigen ist.

Da gewöhnlich die zu solchen exakten Operationen, wie die Titerstellung von Maßflüssigkeiten, dienenden Grundsubstanzen sorgfältig und nicht an der Luft liegend oder in mit Wasserdampf gesättigter Luft aufbewahrt werden, liegt noch weniger die Möglichkeit vor, dass sich das Salz in seiner physikalischen und chemischen Beschaffenheit verändert.

Tabelle 3.

Tage	Probe 1			Probe 2		
	KHCO <sub>3</sub> in g	Gesamtzunahme		KHCO <sub>3</sub> in g	Gesamtzunahme	
		in g	in ‰		in g	in g
0	1,8100	—	—	1,3418	—	—
1	1,8576	0,0476	2,62	1,3870	0,0452	3,33
2	1,8906	0,0806	4,45	1,4234	0,0816	6,06
3	1,9212	0,1112	6,14	1,4548	0,1130	8,42
4	1,9510	0,1410	7,78	1,4876	0,1458	10,86
5	1,9846	0,1746	9,64	1,5254	0,1836	13,68
6	2,0112	0,2012	11,11	1,5534	0,2116	15,76
14	2,2596	0,4496	24,83	1,7884	0,4476	33,35
21	2,4600	0,6500	35,91	1,9122	0,5704	42,51
30	2,6712	0,8612	47,58	2,1214	0,7796	58,10

### 6. Die Bewahrung des Kaliumhydrokarbonats als Grundsubstanz in der maßanalytischen Praxis.

Die bisherigen Untersuchungen bezogen sich auf die Frage, ob das Salz als Titersubstanz, seinem physikalischen und chemischen Charakter nach, geeignet ist; bei den folgenden Versuchen handelt es sich nun darum, festzustellen, in wie weit sich die Substanz für die Maßanalyse eignet.

Um die Frage zu beantworten, stellte ich zunächst eine Versuchsreihe an, bei welcher die für abgewogene Mengen Kaliumhydrokarbonat tatsächlich verbrauchten Mengen an Salzsäure im Vergleich zu den berechneten zu bestimmen waren.

Um die Genauigkeit der Arbeit zu steigern, wurde eine Wägebürette gebraucht. Die Vorteile einer Wägebürette, der Volumbürette gegenüber, in bezug auf Genauigkeit erörterte ich unlängst<sup>1)</sup>. Bei derselben Gelegenheit beschrieb ich auch den hier benutzten Apparat. Da die Anwendung einer Wägebürette in der wissenschaftlichen analytischen Praxis allgemein keine weite Verbreitung fand, und da ihr Gebrauch für exakte titrimetrische Studien nicht oft genug betont werden kann, kann eine kurze Zusammenfassung ihrer Vorzüge nur vorteilhaft sein.

Das Prinzip einer jeden Wägebürette ist dadurch gekennzeichnet, dass die verbrauchte Menge der Maßflüssigkeit auf dem Wege der

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 54, 406 (1915).

Ermittlung der Gewichts-differenz bestimmt wird. Der genannte Grundsatz besitzt alle jene Eigenschaften, durch welche das System der Volummessung übertroffen wird. Die Überlegenheit der Wägebürette über die Volumbürette liegt daher in der Anordnung der Mengenermittlung, welche durch die entsprechenden Mittel bewerkstelligt wird, und nicht nur etwa in der Ausführungsform der letzteren.

Bei der Wägung fallen alle Fehler, welche durch die Adhäsion, durch die Parallaxe, durch die Ausdehnung bei Arbeiten mit der Volumbürette herbeigeführt werden, fort. Für eine hohe Genauigkeit bietet der Umstand eine weitere Gewähr, dass die Ergebnisse bis auf die vierte Dezimale genau ausgerechnet werden können.

Jenen Chemikern, die den Gebrauch der Wägebürette ohne weiteres als Haarspalterei zu bezeichnen geneigt sind, entgegne ich wiederholt, dass die Benutzung einer Wägebürette nicht für analytische Arbeiten in der Technik vorgeschlagen wird, sondern nur feineren analytischen Studien vorbehalten sein soll.

Zur Ausführung der Versuche wurde vorerst eine  $\frac{n}{1}$ -Salzsäure, deren Titer ich auf gravimetrischem Wege ermittelte, bereitet. Es wurden dann verschiedene Mengen eines früher untersuchten Präparates abgewogen, in Lösung gebracht und unter Verwendung von Methylorange als Indikator aus der Wägebürette mit der Salzsäure bis zum Neutralisationspunkt titriert.

Die Ergebnisse dieser ersten Reihe von Versuchen enthält die Tabelle 4. Die Betrachtung der Daten bestärkt uns in der Ansicht bezüglich der Brauchbarkeit des Kaliumhydrokarbonats als Titersubstanz.

Tabelle 4.

Ver- suchs- nummer	Angew. KH CO <sub>3</sub> in g	Verbr. $\frac{n}{1}$ -Salzsäure		
		Verbr. in g	Berechn. in g	Differenz in g
1	2,4756	24,7000	24,7287	- 0,0287
2	2,3492	23,4760	23,4662	+ 0,0098
3	2,1634	21,5886	21,6102	- 0,0216
4	3,0132	30,0824	30,0988	- 0,0164
5	3,5618	35,5842	35,5788	+ 0,0054
6	3,1426	31,3814	31,3914	- 0,0100
7	4,3142	43,0806	43,0945	- 0,0139
8	4,0020	39,9828	39,9760	+ 0,0068
9	4,0128	40,0716	40,0839	- 0,0223

In den folgenden Versuchen wurde der Titer einer Reihe von Salzsäuren mit verschiedenen Konzentrationen, unter Verwendung von Kaliumhydrokarbonat und der Wägebürette, ermittelt, um die erhaltenen Werte mit den auf gravimetrischem Wege erhaltenen vergleichen zu können. Die Belege, welche für die Brauchbarkeit des Stoffes auf diesem Wege erbracht worden sind, sind in der Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 5.

Norma- lität	Ver- such	Titerstellung mit $\text{KHCO}_3$				Titerstellung durch $\text{AgCl}$		
		Angew. $\text{KHCO}_3$	Verbr. H Cl in g	Berechn. H Cl in g	Faktor	Angew. H Cl in g	Gew. AgCl	Faktor
2 n	a	2,5612	12,7722	12,7901	1,0014	4,4050	1,2614	1,0011
	b	2,6436	13,1856	13,2015	1,0012	4,1780	1,1962	1,0013
$n/1$	a	2,3624	23,5342	23,5954	1,0026	9,6678	1,3826	1,0023
	b	2,2818	22,7372	22,7918	1,0024	9,7560	1,3948	1,0026
$n/2$	a	1,0342	20,4165	20,6534	1,0116	17,4220	1,2348	1,0112
	b	1,0526	20,7838	21,0209	1,0114	18,9288	1,3412	1,0115
$n/4$	a	0,5622	22,4474	22,4519	1,0002	37,9704	1,3618	1,0002
	b	0,4864	19,4280	19,4247	0,9998	39,7182	1,4233	1,0000
$n/5$	a	0,3584	17,8354	17,8925	1,0032	42,7472	1,2218	1,0030
	b	0,3212	15,9968	16,0416	1,0028	47,7782	1,3656	1,0030

Es wurde weiterhin das Verhalten des Kaliumhydrokarbonats in Gegenwart von verschiedenen Indikatoren geprüft, wobei sich herausgestellt hat, dass man mit Methylorange in der Kälte, mit Lackmus, Phenolphthalein und Methylrot in der Wärme zu arbeiten hat.

Es bliebe noch zu besprechen übrig, wie man die Normalsalzsäure, unter Verwendung des Kaliumhydrokarbonats als titrimetrische Grundsubstanz am zweckmäßigsten bereitet.

Da es von Belang ist, dass bei den mit der zu bereitenden Salzsäure auszuführenden Bestimmungen derselbe Indikator benutzt wird, welcher bei der Herstellung zur Verwendung kam, muss man bei jeder Gelegenheit der Normalsalzsäurebereitung diesen Umstand bei der Wahl des Indikators berücksichtigen. Derselbe Umstand, welcher die Art des zu gebrauchenden Indikaturs bestimmt, entscheidet auch über

die Art und Weise der Titration, das heisst, ob sie in der Kälte oder in der Wärme vorgenommen werden soll.

Die Frage, ob die Maßflüssigkeit auf Gewicht oder auf Volumen eingestellt werden soll, wird von der Art der Messinstrumente bedingt.

Man verdünnt vorerst die zur Verfügung stehende Salzsäure so, dass sie etwas über den Normalgehalt hat, und füllt sie in die Büretten. Es werden dann mehrere Proben von Kaliumhydrokarbonat, deren Menge 2—4 g betragen soll, in kleine Kegelkolben abgewogen. Man löst die Proben in wenig Wasser auf und titriert je nachdem in der Kälte oder in der Wärme, unter Benutzung des betreffenden Indikators und der gewünschten Art der Bürette. Bezeichnen wir den erhaltenen Betrag der verbrauchten Säure an Gewicht oder Volumen mit  $x$ , die abgewogene Menge Kaliumhydrokarbonat mit  $K$ , so wäre, wenn die Säure normal ist,  $x = \frac{K}{0.10011}$ . Gewöhnlich wird

aber weniger Säure verbraucht. Man berechnet nun, wie viel Gewichts- oder Volumeinheiten an Säure verbraucht werden müssten, wenn  $K$  Gewichtseinheiten Kaliumhydrokarbonat angewendet wurden. Die Anzahl der betreffenden Einheiten bezeichne  $y$ , somit ist  $y = \frac{K}{0.10011}$ .

Um die Menge ( $z$ ) der eben geprüften Säure, welche genau auf ein Liter oder Kilogramm aufgefüllt werden muss, zu berechnen, haben wir den tatsächlich verbrauchten Betrag an Säure ( $x$ ) mit 1000 zu multiplizieren und das Resultat, durch den Zahlenwert ( $y$ ) der berechneten zu verbrauchenden Menge Salzsäure zu dividieren, d. h.  $z = \frac{1000 x}{y}$ .

Das so erlangte Quantum wird dann durch Wasserzusatz auf ein Liter oder Kilogramm gebracht, und der Titer wie üblich, aber unter Verwendung von Kaliumhydrokarbonat, mehrmals bestimmt.

## 7. Vergleich des Kaliumhydrokarbonats mit anderen gangbaren Urmassen.

Die Menge der vorgeschlagenen Ursubstanzen versetzt einen bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur geradezu in Erstaunen. Da einerseits der Umfang der vorliegenden Arbeit es nicht gestattet, anderseits ein Urteil über alle empfohlenen Titersubstanzen nur auf Grund von Experimenten gefällt werden könnte, kann diese Abhandlung auf



die Erörterung derselben nicht eingehen. Ein weiterer Grund, davon abzustehen, liegt in dem Umstand, dass von den in der Literatur erwähnten Grundsubstanzen nur wenige Verbreitung fanden und dass diese den meisten genügend bekannt sind, um einen Vergleich ziehen zu können.

Als die gangbarsten azidi-alkalimetrischen Titersubstanzen können das Natriumkarbonat und das Natriumoxalat angesehen werden.

Wenn diese Substanzen ihrer Herstellungsart nach betrachtet werden, so kommt man zu der Überzeugung, dass das Kaliumhydrokarbonat, abgesehen davon, dass es aus dem Handel im Gegensatz zur Soda in entsprechender Reinheit bezogen werden kann, in einfachster Weise rein und gebrauchsfähig darstellbar ist.

Während das Kaliumhydrokarbonat an der Luft kein Wasser anzieht, ist das Natriumkarbonat stark hygroskopisch.

Von allen drei Substanzen besitzt das Kaliumhydrokarbonat das höchste Äquivalentgewicht, was, wie ich oben auseinandergesetzt habe, einen prinzipiellen Vorzug in sich schliesst.

Alle anderen Eigenschaften der drei Substanzen stehen in vollem Einklang und bedürfen keiner weiteren Auseinandersetzung.

Die entscheidende Antwort auf die Frage, warum das Kaliumhydrokarbonat den beiden anderen vorzuziehen ist, wird dadurch geliefert, dass das Kaliumhydrokarbonat, ausser den erwähnten Vorzügen bei gleichem Grad der Brauchbarkeit ohne umständliche Vorbereitungen, direkt aus dem Vorratsgefäss, auf die Wage und zur Titration gebracht werden kann.

### Zusammenfassung.

Da das Kaliumhydrokarbonat in den ungarischen Laboratorien, auf C. v. Than's Vorschlag hin, welcher nur ein praktisches Ziel verfolgte, seit 30 Jahren eine ausgedehnte Anwendung fand, und es sich sehr gut bewährt hat, ohne in der internationalen Literatur erwähnt zu werden, unterzog ich die Substanz, um ihrem Gebrauch ein exaktes Studium als Grundlage geben und sie in die internationalen Laboratorien einführen zu können, einer eingehenden Untersuchung. Dieselbe erstreckte sich auf alle für eine Titersubstanz der modernen Maßanalyse nötigen Eigenschaften.

Zunächst wurde der schon von C. v. Than bemerkte Vorzug des grösseren Äquivalentgewichtes, welches auf den Grad der Genauigkeit der einzustellenden Maßflüssigkeiten Einfluss hat, näher auseinandergesetzt. Bei diesen Überlegungen stellte es sich heraus, dass die Grösse des Äquivalentgewichtes einen prinzipiellen Vorzug bedeutet, dadurch

dass der bei der Einwage der Substanz begangene, unvermeidliche Fehler der von dem Äquivalentgewicht bedingten abzuwägenden Menge indirekt proportional ist, was besonders bei technischen Anwendungen einer Titer-substanz, bei welcher diese Abwägungsfehler durch Bereitung von Normal-lösungen der Urmasse potenziert werden, von Bedeutung ist.

Die Untersuchung der Darstellungsmethoden ergab, dass das Kaliumhydrokarbonat am leichtesten und am reinsten aus alkoholischer Kalilauge mittels eines Kohlensäurestroms zu gewinnen ist; die Umkristallisation und Reinigung desselben geschieht am zweckmäßigsten durch Verdrängung mit Alkohol aus der wässrigen Lösung. Die Analyse einiger Handelspräparate zeigte, dass sie von genügender Reinheit waren, um für analytische Zwecke verwendet werden zu können.

Weiterhin wurden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanz auf Grund der einschlägigen Originalabhandlungen zusammengestellt.

Einen weiteren Gegenstand der Untersuchung bildete das Veränderungsvermögen des Salzes an der Luft. Die diesbezüglichen Versuche zeigten, dass das Salz an der Luft weder hygroskopisch noch der Verwitterung ausgesetzt ist. Hieraus und aus dem Vorhergehenden ergaben sich die geeignetsten Aufbewahrungsmaßregeln, wonach das Kaliumhydrokarbonat in vollkommen trockenem Zustande, in Kristallen, in einem gut eingeschlifften Pulverglas vorrätig gehalten werden soll.

Die in bezug auf die Anwendbarkeit des Kaliumhydrokarbonats in der maßanalytischen Praxis angestellten Experimente erwiesen ebenfalls seine vorzügliche Brauchbarkeit.

Ein Vergleich mit den gangbarsten Ursubstanzen erbrachte in vieler Hinsicht seine Überlegenheit.

---

Das in der Literatur bemerkbare rege Bestreben, eine verlässliche Titer-substanz zu finden, zeigt am lebhaftesten, dass sich die vorhandenen nicht einer allgemeinen Zufriedenheit erfreuen. Da das Kaliumhydrokarbonat die idealen Eigenschaften einer azidi-alkalimetrischen Ursubstanz in sich verkörpert, und Niemand, welcher sich dieser Substanz einmal bedient hat, Grund haben wird, eine neue zu suchen, wird dieses Bestreben mit der Verbreitung desselben abnehmen. Daher glaubt der Verfasser der vorliegenden Abhandlung nichts Überflüssiges getan zu haben, als er das hier Niedergelegte der Öffentlichkeit übergab.

---