

und Ansaugeröhrchen Bedenken trägt, so lässt sich das vermeiden, wenn man die Pipette dort, wo sie durch die Stopfen des Kühlerrohrs geht, etwas einfettet. Sie ist dann leicht verschieblich und wird behufs Ansaugens etwas mehr herausgezogen; während des Versuches selbst jedoch darf die Spitze nur wenig hervortreten. Wählt man übrigens das Ansaugeröhrchen so, dass es dicht an die Ausflussspitze anschliesst oder dieselbe etwas von aussen umfasst und nimmt grauen (spec. schweren) Kautschuk, der bei jeder Versuchsreihe erneuert wird, so dürfte derselbe kaum angegriffen werden.

Ein weiterer Vortheil des Apparats ist der, dass man mit der Bestimmung der Viscosität zugleich die des specifischen Gewichtes — bei beliebiger Temperatur — verbinden kann. Man hat nur nöthig, das Becherglas sammt Inhalt vor und nach dem Ansaugen und Einstellen auf Marke *c* zu wägen. Die Gewichtsdifferenz gibt das absolute Gewicht von 50 cc des Schmiermittels an, woraus das spec. Gewicht leicht zu berechnen ist. Lässt man ferner bei der Viscositätsbestimmung die Flüssigkeit in ein besonderes Kölbchen abtropfen, so kann man in diesem sofort die Bestimmung der Acidität u. s. w. vornehmen, ohne auf's Neue abmessen zu müssen.

Chem. Laboratorium der Julienhütte, Bobrek O. S.

## Beiträge zur Maassanalyse.

Von

B. Reinitzer.

Im Nachfolgenden sind einige Erfahrungen und Neuerungen mitgetheilt, die ihren Ursprung einer mehrjährigen Verwendung der Maassanalyse im Dienste der chemischen Grossindustrie verdanken. Eine gelegentliche Bezugnahme auf Bekanntes war mit Rücksicht auf verständliche Darstellung nicht ganz zu vermeiden und wolle von diesem Gesichtspunkt aus entschuldigt werden.

I. Über Indicatoren. Als Indicator für die meisten Säure- und Alkalimessungen ziehe ich richtig bereitete Lackmuslösung allen anderen Stoffen vor. Lackmus übertrifft in kohlensäurefreien, kalten Flüssigkeiten durch Bestimmtheit des Farbenüberganges und Empfindlichkeit alle anderen für den gleichen Zweck vorgeschlagenen Stoffe, Methylorange beispielsweise um ungefähr das Achtfache. Vor letzterem hat er ausserdem den Vorzug voraus, auch bei Gas- und Lampenlicht anwendbar zu sein, vor Phenolphthalein

den, auch bei Ammonsalzen nicht zu versagen. Seine grosse Empfindlichkeit auch gegen die schwächsten Säuren bedingt bekanntlich, dass er nur bei Abwesenheit von Kohlensäure angewendet werden kann. Scharfen Farbenwechsel erhält man nur, wenn man in Flüssigkeiten arbeitet, die man unmittelbar vor dem Titriren 7 bis 10 Minuten lang im Sieden erhalten und dann stark abgekühlt hat. Schon die bei einem Stehen an der Luft von den Flüssigkeiten aufgenommene Kohlensäure genügt, um den Übergang undeutlich zu machen. Auch die in dem angewendeten Normalalkali in geringer Menge stets vorhandene Kohlensäure wirkt störend, weshalb man es so einzurichten hat, dass nach dem Auskochen nur noch wenig Alkali zur Erreichung der Neutralität erforderlich ist. Ein nachträgliches Verdünnen der ausgekochten Lösungen mit unausgekochtem, destillirtem Wasser ist, da hierdurch neuerdings Kohlensäure in die Flüssigkeit kommt, zu vermeiden. Auch bei der Stellung von Normalalkali gegen Normalsäure darf das Auskochen nicht unterlassen werden. Selbst die Anwendung von Kalkwasser als Messflüssigkeit entbindet von dieser Maassregel nicht, denn wie ich gefunden habe, löst Kalkwasser eine kleine Menge von Calciumcarbonat auf, so dass auch ganz klares Kalkwasser nicht vollkommen kohlensäurefrei sein wird, wenn bei seiner Bereitung der Zutritt von Kohlensäure nicht durch besondere Vorsichtsmaassregeln verhindert worden ist und, wenn nicht ganz kohlensäurefreie Stoffe verwendet worden sind. Bei zwei durch Ansäubern, Austreiben, Absorption und Wägen vorgenommenen Kohlensäurebestimmungen fand ich in je 1 l klaren Kalkwassers von 1,1738 g Calciumoxydgehalt 0,0093 und 0,0087 g Kohlensäure.

Man darf wohl annehmen, dass die gleichen Verhältnisse bei Barytwasser bestehen. Es muss ferner hervorgehoben werden, dass in den allgemein üblichen Vorschriften zur Bereitung des zum Titriren verwendeten Lackmusauszuges auf den hohen Gehalt desselben an Alkalicarbonat nicht genügend Rücksicht genommen wird. Wenn man diesen Vorschriften gemäss die Lackmuslösung in der Kälte mit Säure versetzt bis zum Eintritt der violetten Färbung, so hat man die Neutralität nur scheinbar erreicht. Die Flüssigkeit enthält dann Kohlensäure gelöst, welche die Färbung beeinflusst, wie man leicht erkennen kann, wenn man nach dieser scheinbaren Neutralisirung zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird sofort tief und rein blau und man verbraucht nun eine verhältnissmässig sehr grosse Säuremenge, um die siedende Flüssigkeit wirklich zu neutralisi-

ren. Verwendet man, wie dies wohl ziemlich allgemein geschieht, solche in der Kälte, demnach nur scheinbar neutralisirte, in Wirklichkeit noch viel Alkalicarbonat enthaltende Lackmuslösung, dann ist eine Beeinflussung des Analysenergebnisses unvermeidlich; sie macht sich namentlich dann fühlbar, wenn man eine grössere Menge stark verdünnter Flüssigkeit mit Zehntelnormallösungen zu titriren hat.

Setzt man, wie dies häufig geschieht, zu der zu titrirenden Flüssigkeit nach dem Auskochen etwa wegen ungenügender Färbung noch Lackmuslösung hinzu, dann wird der Kohlensäuregehalt dieser natürlich auch die Schärfe des Farbenüberganges beeinflussen. Man verfahre demnach bei der Herstellung der Lackmuslösung so, dass man den klaren Auszug zum wallenden Sieden erhitzt und tropfenweise concentrirte Salzsäure zusetzt, bis auch nach längerem, etwa 7 bis 8 Minuten dauerndem Sieden die deutlich weinrothe Farbe erreicht ist. Dann lasse man auskühlen und setze ungefähr die gleiche Raummenge starken Alkohols hinzu. Die im Handel vorkommenden Lackmussorten sind von sehr verschiedener Güte; die schlechteren sind für maassanalytische Zwecke kaum verwendbar<sup>1)</sup>.

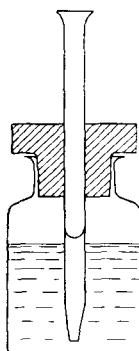


Fig. 190.

Für die Verwendung am bequemsten ist es, die fertige Lösung in einem weithalsigen Pulverglase aufzubewahren, aus dem man die zu einer Titration erforderliche Menge mittels einer an einem Ende verjüngten Glasröhre heraushebt, die fest in der Bohrung eines nur lose in die Mündung der Flasche passenden Korkes steckt, wie Fig. 190 zeigt. In die obere, beim Herausheben mit dem Finger zu schliessende Öffnung der Glas-

röhre steckt man, um das Eindringen von Staub zu verhindern, ein Bäuschchen Watte. Diese Art der Aufbewahrung von Indicatoren ist die empfehlenswerthest.

Die Flüssigkeit ist vor dem Verstauben und vor dem Verdunsten hinreichend geschützt, eine Verlegung der Ausflussspitze durch Eintrocknen der Lösung, wie es bei Tropfgläsern vorkommt, ist hier ganz ausgeschlossen, und man kann ganz nach Belieben kleine oder grosse Mengen des Indicators rasch in die Probe einführen.

Die ungenügende Beachtung der grossen Kohlensäureempfindlichkeit des Lackmusfarb-

<sup>1)</sup> Sehr bewährt hat sich mir bester holländischer Lackmus von J. & Voigt u. Comp., Materialwaarenhandlung. Wien I. Hoher Markt.

stoffes ist die Ursache, dass manche Chemiker demselben die Eigenschaft eines scharfen Farbenüberganges überhaupt absprechen und ihn für weniger empfindlich halten als die in neuerer Zeit vorgeschlagenen Indicatoren. Herr Prof. Lunge hat hierüber seinerzeit<sup>2)</sup> Folgendes bemerkt: „Die Zahl der in neuerer Zeit für die Alkalimetrie und Acidimetrie in Vorschlag gebrachten Indicatoren ist schon eine ungemein grosse und vermehrt sich fortwährend, was nicht verhindert, dass viele chemische Institute so gut wie gar keine Notiz von ihnen nehmen und nach wie vor beim Unterricht die durch die Zeit anscheinend geheilige Lackmustinctur ganz oder fast ausschliesslich anwenden. Dies ist befremdlich, nicht nur weil die Lackmustinctur gegenüber mehreren dieser neuen Indicatoren in Bezug auf Bequemlichkeit weit zurücksteht, sondern namentlich auch, weil schon längst bekannt ist, dass durch das bei Lackmustinctur ja häufig (richtiger immer!) unvermeidliche Kochen während der Titirung ganz erhebliche Ungenauigkeiten durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase hervorgerufen werden, wenn man dabei gewöhnliche, nicht böhmische Bechergläser oder Porzellanschalen anwendet.“

Es wird dann weiter darauf hingewiesen, dass verschiedene der neuen Indicatoren, da sie gegen Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und andere sehr schwache Säuren unempfindlich seien, ein Titriren in der Kälte gestatteten und mithin der Lackmustinctur schon darum vorzuziehen seien, dass sie aber ausserdem meist auch noch weit empfindlicher wären. Prof. Lunge fährt fort: „Thomson findet in Übereinstimmung mit vielen anderen Beobachtern das von mir 1878 vorgeschlagene Methylorange als einen der empfindlichsten und brauchbarsten Indicatoren für Alkalien, Mineralsäuren und andere Fälle“.

Es muss hier, um einem leicht möglichen Irrthum vorzubeugen, zunächst bemerkt werden, dass Thomson<sup>3)</sup> keineswegs, wie man hiernach glauben könnte, gefunden hat, dass das Methylorange empfindlicher sei als Lackmus, sondern dass er beide als gleich empfindlich hinstellt, was freilich auch noch ganz falsch ist, da, wie ich später zeigen werde, dem Lackmus eine vielmehr grössere Empfindlichkeit zukommt. Es verwenden denn auch, obgleich neun Jahre seit obiger Veröffentlichung vergangen sind, nicht nur nach wie vor die chemischen Institute, son-

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885 S. 3290.

<sup>3)</sup> Chem. News 47, 123, 135, 184; 49, 32, 38, 119; 52, 18, 29. Im Auszuge in Kopp's Jahresb. von 1883.

dern auch die chemische Grossindustrie, namentlich die Soda industrie Lackmuslösung noch immer in weit ausgedehnterem Maasse als die neuen Indicatoren und das aus guten Gründen. In den Solvay'schen Ammoniak-sodafabriken werden beispielsweise alle zur Überwachung und Leitung des Betriebes erforderlichen Titrationen, deren Zahl täglich in die Hundert geht, nach wie vor mit Hülfe von Lackmus ausgeführt.

Obgleich man es hier durchgehends mit kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten zu thun hat, kann man doch Methylorange nicht anwenden, weil der an sich nicht sehr bestimmte Farbenübergang dieses Indicators bei künstlicher Beleuchtung überhaupt nicht mehr zu erkennen ist, wodurch seine Anwendung im Nachtbetriebe ganz unmöglich wird.

Man pflegt Methylorange in den Soda-fabriken zur Prüfung der fertigen Soda zu verwenden, für eine Arbeit also, die auf die Tagesstunden beschränkt werden kann. Aber auch hier zeigen sich die Vortheile nicht so gross, als man nach Obigem erwarten dürfte. Da Methylorange nur in kalten Flüssigkeiten verwendbar ist, so muss die Soda in kaltem Wasser gelöst werden, denn wollte man heiss lösen und dann abkübeln, so würde man den einzigen Vortheil der Anwendung des Methylorange, die Möglichkeit rascheren und einfacheren Arbeits, preisgeben. Selbst der geübte Arbeiter vermag nun aber beim Einstreuen des abgewogenen Sodapulvers in das in einer Porzellanschale befindliche Lösungswasser die Bildung harter Klumpen nicht ganz zu vermeiden. Diese Klumpen lösen sich in der zugesetzten Säure nur sehr langsam und müssen daher in der Flüssigkeit zerdrückt werden, wodurch die Genauigkeit, Raschheit und Bequemlichkeit der Probe leidet. Dazu kommt weiter, dass die Schärfe des Farbenübergangs, die bei Methylorange überhaupt viel zu wünschen übrig lässt, in Folge des grossen Volumens der zu titriren- den Flüssigkeit, das wegen des kalten Lö-sungswassers hier unvermeidlich ist, noch weiter herabgemindert wird.

Thatsache ist, dass bei aller durch Tau-sende von Proben erlangter Übung der Ar-beiter nicht im Stande ist, auf 0,7 cc Säure-verbrauch genau zu titriren und daher den Gehalt der Soda auch nicht genauer als auf 0,2 Proc. finden kann, eine Grösse, die bei einem Gehalt von 98 bis gegen 100 Proc. Natriumcarbonat, wie er in der Ammoniak-soda heute gewährleistet wird, schon sehr in Betracht kommt. Wo es sich um volle Genauigkeit handelt, wird daher auch bei

den Soda-proben stets zu Lackmus und dem Kochverfahren gegriffen, das bis auf die Hundertel Procente übereinstimmende Ergeb-nisse liefert. Man kann sich durch wenige Versuche überzeugen, dass Methylorange keineswegs, wie es nach obiger Mittheilung scheinen könnte, weit empfindlicher sei als Lackmus, sondern dass es demselben im Gegentheil sowohl in Bezug auf Säureemp-findlichkeit als auch Deutlichkeit des Farbenübergangs nachsteht. Die Farbe übergeht nicht, wie Prof. Lunge angibt, plötzlich und scharf aus hellgelb in purpurroth, son-dern aus hellgelb durch ein eigenthümliches Goldbraun oder Dunkelgelb in gelbroth, in jenes Gelbroth, das man bei Lackmus als zwiefelroth bezeichnet. Diese Farbenscal-a tritt sofort auf das Schärfste und Deutlichste hervor, wenn man der Flüssigkeit so viel Methylorange zugesetzt hat, dass sie bei alkalischer Reaction deutlich goldgelb er-scheint. Hat man die Flüssigkeit, wie es Prof. Lunge vorschreibt, mit so wenig Me-thylorange versetzt, dass sie nur eben sicht-bar hellgelb erscheint, so besteht der all-mähliche Übergang durch gelbbraun in zwie-felroth zwar ebenso wie früher, aber er ist, der sehr schwachen Färbung der Flüssigkeit wegen, für das ungeübte, minder scharfe Auge weniger auffällig. Er wird aber auch hier jedem sofort klar, der statt der starken Normalsäure eine verdünntere, also etwa  $\frac{1}{10}$  Normalsäure anwendet, oder der eine grössere Flüssigkeitsmenge, etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 l, zu titriren versucht. Um in 250 cc Flüs-sigkeit von rein hellgelb zu deutlich zwie-felroth zu gelangen, sind schon zwei bis drei Tropfen Normalsäure nothwendig, von  $\frac{1}{10}$  Normalsäure natürlich 20 bis 30 Tropfen, d. h. mit anderen Worten, man bleibt über den Endpunkt in letzterem Falle ganz im Unklaren, das Titriren mit  $\frac{1}{10}$  Normalsäure ist bei diesem Flüssigkeitsvolum unmöglich.

Derselbe Fall tritt auch schon bei Nor-malsäure ein, wenn die zu titrrende Flüssig-keitsmenge eine grosse ist, etwa 1 l beträgt. Nimmt man kleinere Flüssigkeitsmengen, z. B. wie dies Thomson bei seinen verglei-chenden Untersuchungen gethan hat, 100 cc, so wird das Titriren mit Methylorange und  $\frac{1}{10}$  N.-Säure möglich, aber man braucht auch hier 6 Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure = 0,19 cc für den Übergang und verliert in Folge dessen den Vortheil der Anwendung einer  $\frac{1}{10}$  Säure fast ganz. Thomson verbraucht unter diesen Verhältnissen sogar 0,5 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefel-säure. Das sind etwa 16 Tropfen.

Wie gestalten sich nun die Verhältnisse bei Anwendung von Lackmus? Folgende Ver-suche belehren darüber. Man erhalte etwa

1 l destillirten Wassers in einem Kolben aus Jenaer Gerätheglas 8 bis 10 Minuten lang in wallendem Sieden und kühle dann sofort unter einem starken Wasserstrahl so stark als möglich ab. Mit diesem kohlen-säurefreien Wasser spüle man einige Kolben aus und messe in jeden 250cc dieses Wassers ein und füge einige Tropfen nach obiger Vorschrift bereiteter Lackmuslösung zu, bis zu deutlicher, keineswegs blasser Violett-färbung. Das Violett ist bei richtig bereiteter Lackmuslösung ein ganz neutrales, es neigt weder in Blau noch Roth.

Man füge zu einer der Proben einen Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure. Die Farbe schlägt sofort in Weinroth um. Zu einer zweiten Probe setze man 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Alkali. Die Farbe übergeht beim Umschwenken in rein Blau. Lässt man beide Proben etwa 1 Minute stehen, so nimmt sowohl das Weinroth als das Blau einen Stich in's Violette an, allein die Farben unterscheiden sich trotzdem ganz scharf von einander. Die rothe Lösung braucht nun genau 2 Tropfen  $= 0,06 \text{ cc}$   $\frac{1}{10}$  N.-Alkali, um blau zu werden, die blaue 2 Tropfen Säure, um weinroth zu werden.

Will man den Übergang aus einem nicht mehr zurückgehenden reinen Blau ohne Violettstich in ein ebenfalls bleibendes reines Rosenroth oder umgekehrt bewirken, so sind hierzu 3 Tropfen  $= 0,09 \text{ cc}$   $\frac{1}{10}$  Maassflüssigkeit erforderlich.

Ein nur einigermaassen geübtes Auge unterscheidet übrigens das neutrale, reine Violett vom Blau und Weinroth so scharf, dass es bei diesem Violett stehen bleiben und dass ihm daher ein einziger Tropfen für den Übergang genügen wird.

Nimmt man statt 250 cc nun 500 cc Wasser, so ändert dies an der Empfindlichkeit der Reaction fast gar nichts. Immer noch werden zwei Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Säure oder Alkali einen scharfen Übergang bewirken.

Diese grosse Empfindlichkeit besteht aber, wie schon erwähnt, nur in kalten Flüssigkeiten. In dem Maasse als man erhitzt, nimmt sie ab und nahe bei  $100^\circ$  sind 5 Tropfen  $= 0,15 \text{ cc}$   $\frac{1}{10}$  N.-Lösung erforderlich, um dieselbe Farbenwandlung aus Roth in violettstichiges Blau zu bewirken, für die in der Kälte 2 Tropfen  $= 0,06 \text{ cc}$  genügen.

Prüft man nun auf die gleiche Weise Phenolphthalein auf seine Empfindlichkeit, so wird man für den deutlichen Farbenumschlag aus farblos in Violett (nicht Roth!) in 250cc kalten Wassers 0,08 bis 0,09 cc, also 3 Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Alkali gebrauchen.

Verwendet man die gleiche Menge nahezu

siedend heissen Wassers, so sind etwa 10 Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Alkali nötig, um den Farbenumschlag, der jetzt mehr in's Rosenroth geht, zu bewirken.

Kühlt man nun die blassvioletetrothe Flüssigkeit, so nimmt sie zusehends eine tiefrothe feurige Färbung an. Es ist demnach Phenolphthalein in der Kälte ungefähr dreimal so empfindlich als in der Nähe von  $100^\circ$ ; es verhält sich hierin also ganz ähnlich wie Lackmus.

Wendet man endlich dasselbe Prüfungsverfahren auf Methylorange an, so wird man in kalter Flüssigkeit (250 cc) zu einem erkennbaren Übergang, und zwar aus blassgelb in zwiefelroth,  $0,48 \text{ cc} = 16$  Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure verbrauchen. In nahe auf  $100^\circ$  erhitzter Flüssigkeit sind  $0,2 \text{ cc}$  Normalflüssigkeit oder  $2,0 \text{ cc}$   $\frac{1}{10}$  N.-Lösung für den gleichen Übergang erforderlich. Lunge schreibt daher auch vor, in der Kälte zu titriren. Dieses merkwürdige, noch nirgends erwähnte, wie es scheint für alle Indicatoren geltende Verhalten dürfte seine Ursache in einer mit der Temperatur zunehmenden Dissociation der Verbindung von Indicator mit Alkali oder Säure haben, so dass der Säure- oder Alkaliüberschuss, der zur Hervorrufung einer bestimmten Farbe nötig ist, in derselben Flüssigkeit mit der Temperatur steigt.

Aus diesen Versuchen geht aber auch weiter hervor, dass Lackmus und Phenolphthalein das Methylorange weit an Empfindlichkeit und, was nicht genug betont werden kann, auch an Schärfe des Farbenwechsels übertreffen, wodurch auch bei diesen beiden ein Arbeiten bei Gaslicht möglich wird. Sind auch bei diesen die Übergänge etwas weniger scharf, so wird deshalb das Arbeiten selbst mit  $\frac{1}{10}$  Normalmaassflüssigkeiten noch nicht unmöglich, während es bei Methylorange selbst mit Normalmaassflüssigkeiten unter diesen Umständen ganz aufhört. Diese Ergebnisse können bei genauerer Überlegung kaum überraschen. Es ist ganz begreiflich, dass Farbstoffe, welche gegen schwache organische Säuren, ja selbst gegen die außerordentlich schwache Kohlensäure noch so empfindlich sind wie Lackmus und Phenolphthalein, ganz im Allgemeinen eine viel höhere Empfindlichkeit besitzen müssen als das gegen die genannten Säuren, ja selbst gegen Oxalsäure fast unempfindliche Methylorange. Der entgegengesetzte Fall wäre kaum zu verstehen.

Durch die vorstehenden Betrachtungen soll selbstverständlich die Brauchbarkeit des Methylorange in der Maassanalyse nicht angezweifelt werden. Nur der richtige Platz

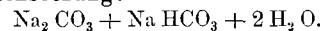
in der Reihe der Indicatoren soll ihm angewiesen und dadurch verhindert werden, dass es solche verdränge, denen, nicht weil sie „durch die Zeit anscheinend geheiligt“ sind, sondern weil sie durch hohe Vorzüge die anderen übertreffen, der Vorrang gebührt.

II. Darstellung und Verwendung von reinem Natriumcarbonat als Urmaass für die Säure- und Alkalimessung. Von den vielen Stoffen, die im Laufe der Zeit als Urmaass für die Säure- und Alkalimessung vorgeschlagen worden sind, wird, insbesondere in der Industrie, der älteste derselben, das schon von Gay-Lussac hierfür angewendete reine Natriumcarbonat auch heute noch fast ausschliesslich gebraucht. Es ist eben nicht nur durch seine chemische Natur hierzu besonders geeignet, sondern entspricht auch sonst den Forderungen, die an ein Urmaass zu stellen sind, in hervorragendem Maasse.

Es ist leicht in beinahe chemisch reinem Zustande zu beschaffen, es ist ohne Schwierigkeit wägbar und nimmt durch mässige, an keine engen Temperaturgrenzen gebundene Erhitzung rasch und zuverlässig die durch seine Formel ausgedrückte chemische Zusammensetzung an, so dass mit voller Sicherheit die einer abgewogenen Menge entsprechende chemische Wirkung berechnet werden kann; es hat endlich ein ziemlich hohes Molekulargewicht, so dass Wägungsfehler sich weniger fühlbar machen. Als Ausgangsstoff für die Darstellung des reinen Natriumcarbonats dient bekanntlich das im Handel in sehr reinem Zustande vorkommende Natriumhydrocarbonat (Bicarbonat), das durch mässige, nicht bis zum Glühen gesteigerte Erhitzung in Natriumcarbonat übergeht.

Ist das Bicarbonat durch Alkalichloride oder Sulfate verunreinigt, so lässt es sich von diesen Stoffen durch Waschen mit kleinen Mengen destillirten Wassers bekanntlich leicht reinigen. (S. Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl. 2. Bd. S. 251.) Gegenwärtig trifft man im Handel aber auch Bicarbonat, das durch feste unlösliche Stoffe verunreinigt ist. Löst man etwa 10 bis 15 g von einem solchen Erzeugniss in heissem, destillirtem Wasser auf, so setzt sich am Boden des Gefässes eine bald grössere, bald kleinere Menge eines feinkörnigen, schweren, schwarzen Sandes ab, der sich bei näherer Untersuchung als aus Eisenoxyden bestehend erweist; auch Verunreinigung durch feine Holzfasern ist nicht selten. In Folgendem soll nun gezeigt werden, wie man aus einem durch solche unlösliche Stoffe verunreinigten Bicarbonat, das nebenbei auch kleine Mengen der oben erwähnten löslichen Alkalosalze enthalten

darf, rasch ganz reines, rückstandsfrei lösliches, neutrales Natriumcarbonat herstellen kann. Man erwärme etwa 250 cc destillirten Wassers in einem hohen, am besten aus Jenaer Geräteglas bestehenden Becherglas auf 80° und trage unter beständigem Umrühren Natriumbicarbonat in kleinen Antheilen ein, so lange noch Lösung bei der angegebenen Temperatur eintritt. Es entweicht dabei in Folge der Zersetzung des Bicarbonates ein Theil der Kohlensäure unter so heftigem Aufschäumen, dass bei ungenügendem Steigraum ein Übersteigen der Lösung stattfindet. Es wird dabei nicht etwa die Hälfte, sondern etwa  $\frac{1}{3}$  der gesammten Kohlensäure frei, so dass man schliesslich eine Lösung erhält, die auf 1 Mol. Natriumcarbonat 1 Mol. Natriumhydrocarbonat enthält. Sobald neu eingetragene Antheile von Bicarbonat durch Umrühren nicht mehr in Lösung zu bringen sind, filtrirt man die Flüssigkeit durch ein, am besten in einem Warmwassertrichter befindliches Faltenfilter in einen Kolben und kühlte sie unter einem Wasserstrahl auf etwa 10 bis 15° ab. Es scheidet sich dabei rasch eine reichliche Menge eines grobkristallinischen Salzes ab, das etwa die Hälfte des Raumes der ganzen Masse erfüllt. Dieses Salz ist ein Gemenge von Bicarbonat mit künstlicher Trona, einem Doppelsalz von der Zusammensetzung:



(Über die Bildung dieses Salzes siehe z. B. Michaelis: Ausführliches Lehrbuch d. Organischen Chemie, 5. Aufl. 3. Abth. S. 366, wo die Formel des Salzes jedoch noch falsch angegeben ist. Über die richtige Formel s. d. Z. 1893, 573.)

Man trennt es von der Mutterlauge, welche neben viel Trona die kleinen Mengen löslicher Verunreinigungen des Bicarbonates enthält, durch Absaugen und Waschen mit kaltem, destillirtem Wasser. — In Folge der grobkristallinischen Beschaffenheit des Niederschlags ist die Anwendung eines Papierfilters ganz entbehrlich. Man schliesst den Gastrichter blos durch das aus stärkerem Blech hergestellte Bunsen'sche Platintrichterchen. Es wird so eine Verunreinigung des Salzes durch Papierfasern gänzlich vermieden, ohne dass selbst bei kräftigstem Absaugen ein Durchgehen desselben zu befürchten wäre. Nach längerem Absaugen der Mutterlauge wäscht man wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers, die aus einem Becherglas rasch, auf einmal aufgegossen werden, so dass eine gleichmässige Durchfeuchtung der ganzen Masse erfolgt. Nach bekannten Grundsätzen hat man immer erst das vollständige Absaugen der Wasch-

flüssigkeit abzuwarten, ehe man eine neue Menge derselben aufgiesst.

Da das Bicarbonat des Handels nur Spuren von Chloriden und Sulfaten zu enthalten pflegt, so genügen wenige Aufgüsse zur Erzeugung eines ganz reinen Salzes. Das gewaschene Salz wird nun mit einem Platin- oder Hornspatel in eine Platinsschale übertragen und durch Erhitzen derselben auf bei Tage kaum sichtbare Rothglut zersetzt. Nach dem Erkalten zerreibt man den Rückstand und erhitzt das Pulver nochmals in der gleichen Weise.

Das so erhaltene Natriumcarbonat ist ganz rein, und selbst grössere Mengen (20 bis 30 g) lösen sich in Wasser ohne jede Spur einer Trübung vollständig auf. Hat man in Bechergläsern aus gewöhnlichem Glas gearbeitet, dann kommt es zuweilen vor, dass die Soda eine nicht ganz wasserklaire, sondern schwach opalisirende Lösung liefert.

Das Sicherste wäre es natürlich, die Auflösung des Bicarbonats in hinreichend tiefen Platin- oder Silbergefässen vorzunehmen. Vielleicht sind hierzu auch die jetzt leicht erhältlichen Nickelgefässe mit Vortheil verwendbar.

Jedenfalls erhält man ein tadelloses Erzeugniß, wenn man in Bechergläsern aus Schott'schem Glas arbeitet, das eine weit grössere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe besitzt als gewöhnliches Apparaten-glas. Das Ausbringen an reiner Soda beträgt unter den angegebenen Verhältnissen 37 Proc. von der durch einfaches Erhitzen aus dem angewendeten Bicarbonat zu erhaltenden Menge. Hat man das Wasser bei der Lösung des Bicarbonates bis zum Sieden erhitzt, so beträgt das Ausbringen weniger, etwa gegen 22 Proc., und die Gefahr, ein durch Glasbestandtheile verunreinigtes Erzeugniß zu erhalten, wird grösser.

Das reine Natriumcarbonat ist, da es aus der Luft langsam Wasser anzieht, unmittelbar vor dem Gebrauch zu erhitzen. Um eine Überhitzung und Zersetzung derselben zu vermeiden, verfahre man folgendermaassen: In einem dünnwandigen Porzellantiegel breite man das Pulver durch Drücken mit einem Hornlöffelchen in dünner Schichte an den Wänden des Tiegels aus. Da das Pulver durch Drücken etwas zusammenhängend wird, so gelingt es leicht, einen gleichmässig dünnen Überzug der Tiegelwände, eine Ausfütterung des Tiegels mit Soda, herzustellen. Erhitzt man nun, so zieht sich die Soda in Folge von Schwindung von den Wänden des Tiegels etwas ab und bildet einen dünnwandigen Soda-tiegel, dessen Wände gleichmässig leicht

und rasch von der Hitze durchdrungen werden. Man kann die Erhitzung zwar auch im Platintiegel vornehmen, muss aber dann etwas vorsichtiger sein, da in diesem sehr leicht mit Kohlensäureverlust verbundene Sinterung und Schmelzung der Soda eintritt. Diese Art der Erhitzung in dünner Schicht eignet sich auch für Wasserbestimmungen in Salzen viel besser als die gewöhnlich angewendete, bei der die Austreibung des Wassers aus den innersten Theilen der im Tiegel liegenden Salzmasse erst bei einer Überhitzung der äusseren Theile möglich ist.

Das Salz wird noch heiss zerrieben und in ein Wägefläschchen eingefüllt. Aus dem gewogenen Gläschen wird die zur Herstellung erforderliche Menge Soda mit einem Hornlöffelchen annähernd abgemessen, herausgenommen und das Glas dann zurückgewogen. Zur Vermeidung von Verlusten nimmt man die Überfüllung der Soda über einem trockenen Trichter vor, der in dem zur Titration dienenden Kolben steckt. In diesem Trichter lässt man auch das Löffelchen stecken und spült schliesslich beide mit warmem Wasser nach. Durch kaltes Wasser backt die Soda sofort zu einem harten Klumpen zusammen, der der Einwirkung der Säure lange widersteht. In heissem Wasser bleibt die Soda pulvrig und wird rasch gelöst. Diese Art des Abwägens und Überfüllens hat vor der gewöhnlichen Art des Ausschüttens aus einem Röhrchen Vortheile voraus. Es bleibt bei derselben nie Pulver am Halse des Röhrchens hängen, das zu Verlusten oder zum Anziehen von Feuchtigkeit Veranlassung gibt, und weiter läuft man nie Gefahr, zu viel oder zu wenig Salz in den Kolben zu bringen. Das Wägefläschchen muss nach dem Anfassen mit der Hand mindestens 15 Minuten auf der Wägschale stehen, ehe man wähgt. Wird sofort nach dem Anfassen gewogen, so erscheint das Fläschchen um 0,5 bis 0,7 mg zu leicht. Ein Wägungsfehler von 0,5 mg bewirkt aber, wenn man gegen 2,6 g Soda, entsprechend einem Säureverbrauch von ungefähr 50 cc N., auswägt, einen Fehler in der Berichtigungszahl von 0,0003. Unter „Berichtigungszahl“ ist hier jene Zahl verstanden, mit der die verbrauchten cc einer nicht ganz richtig gestellten Maassflüssigkeit multipliziert werden müssen, um sie in „cc Normal“ zu verwandeln. Waren z. B. abgewogen worden: 2,70615 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so entspricht diese Menge  $\frac{2,70615}{0,05338} = 50,696$  cc Normal, d. h. es würden zu ihrer Neutralisation 50,696 cc einer richtigen Normalsäure nöthig sein.

Wären von der zu prüfenden Säure zu diesem Zweck wirklich verbraucht worden 50,06 cc, so ist die „Berichtigungszahl“ dieser Säure: B.-Z. =  $\frac{50,696}{50,06} = 1,0127$  d. h.

1000 cc der geprüften Säure müssen, um eine Normalsäure aus ihr zu machen, auf 1012,7 cc aufgefüllt werden, oder, wenn man dies nicht thun will, mit dieser Zahl muss jede Ablesung der geprüften Säure multiplicirt werden, um sie in „Kubikcentimeter Normal“ zu verwandeln. Die abgewogene Soda wird auf die früher angegebene Art in einen etwa 800 cc fassenden Kolben aus Jenaer Gerätheglas gebracht, mit etwa 300 cc heissen Wassers, einigen Tropfen Lackmuslösung und so viel der zu prüfenden Säure versetzt, dass die Flüssigkeit eben zwiefelroth erscheint, dann wird zum Sieden erhitzt und in diesem etwa 8 Minuten erhalten. Man kann, wie mich eine lange Erfahrung und viele unmittelbar darauf gerichtete Versuche gelehrt haben, bei dieser Verdünnung doppelt und dreimal so lange kochen, ohne eine Verflüchtigung auch nur einer Spur von Salzsäure befürchten zu müssen.

Dies ist sehr wichtig, da die Normalsalzsäure so viele Vortheile vor der Schwefelsäure voraus hat, dass man nur sie gebrauchen sollte. Neben den in Lunge's „Taschenbuch für Sodaerzeugung“ genannten Vorzügen hat sie auch den, ebenso wie Salpetersäure die höchste Avidität (Neutralisationsbestreben) von allen Säuren zu besitzen und in Folge dessen einen viel schärferen Farbenwechsel mit Lackmus zu geben, als die nur halb so starke Schwefelsäure. Die Auflösung von Glasbestandtheilen (Alkali) während des Kochens ist bei Jenaer Kolben eine so geringe, dass sie nicht den geringsten Einfluss auf das Ergebniss ausübt, wie später im IV. Abschnitt gezeigt werden wird.

Kocht man nicht länger als 7 bis 8 Minuten, welche Zeit zum Austreiben der Kohlensäure vollkommen hinreicht, so kann man die Stellung, so lange es sich um Normalsäuren handelt, mit voller Beruhigung auch in gewöhnlichen Kolben vornehmen; der Fehler, den man dadurch begeht, ist, wie man später sehen wird, durch Normalsäuren kaum messbar. Unmittelbar nach dem Auskochen wird der Kolben unter stetem Schwenken sofort unter einem kalten Wasserstrahl so stark als möglich abgekühlt, worauf man mit Alkali zurücktitirt. Die plötzliche, starke Abkühlung hält jeder gute, gewöhnliche Kolben aus, wenn man nur dafür sorgt, dass die ganze Oberfläche desselben vom Kühlwasser überspült werde. Ein starker Wasserstrahl, oder das Eintauchen des gan-

zen Kolbens in kaltes Wasser sind weniger gefährlich als eine ängstliche Behandlung mit wenig Wasser. Unter Tausenden von Titrationen, die ich so im Laufe von Jahren theils selbst ausgeführt habe, theils durch andere habe ausführen lassen, sind nur äusserst wenige durch Springen eines Kolbens gescheitert. Vollkommen beseitigt ist die Gefahr des Springens durch die oben empfohlene Anwendung des Jenaer Gerätheglasses.

So lange man mit Soda und Normalflüssigkeiten arbeitet, ist übrigens die Kühlung nicht unbedingt nothwendig, der Farbenwechsel ist hier auch in der Hitze genügend scharf. Nur für  $\frac{1}{10}$  Normalflüssigkeiten und bei der Titration von Ammon ist die Kühlung unentbehrlich. — Die Ablesung der verbrauchten Maassflüssigkeiten kann in Büretten mit feinen Theilstrichen, die für 0,1 cc um 1 mm auseinanderstehen, bei einiger Übung leicht bis auf 0,02 cc erfolgen. Die Anwendung eines Erdmann'schen Schwimmers ist dabei nicht nur ganz überflüssig, sondern aus Gründen, die Mohr auseinandergesetzt hat, geradezu bedenklich. Man halte die Bürette mit zwei Fingern am oberen Ende freischwebend gegen einen entfernten, hell beleuchteten Hintergrund, mit der untersten Flüssigkeitsgrenze in gleicher Höhe mit dem geradeaus blickenden Auge, und bewege die geschlossenen Finger der andern freien Hand dicht hinter der Bürette langsam in die Höhe gegen die untere sickelförmige Flüssigkeitsgrenze, bis diese ganz scharf schwarz begrenzt erscheint. Dann lese man ab. Es ist, wie man sieht, die von Mohr beschriebene Methode des Ablesens gegen einen halb weissen, halb schwarzen Hintergrund so abgeändert, dass man das von ihm empfohlene getheilte Ablesepapier, von dem man sich bei raschem Arbeiten nicht abhängig machen kann, nicht braucht. Diese Methode hat sich mir in jahrelangem Gebrauche als die beste bewährt. Man lernt mit ihrer Hülfe den paralaktischen Fehler so gut wie ganz vermeiden und schätzt bis auf 0,02 cc mit voller Sicherheit.

Stellt man in einer zu titirenden Lösung den Neutralitätspunkt durch wiederholtes Ablassen von Säure und Alkali ein, so wird man nach längerer Übung und Einhaltung aller eben gegebenen Regeln Ergebnisse erhalten, die nicht um mehr als 0,02 cc abweichen, z. B.

$$\begin{aligned} -49,07 + 3,78 &= -45,29 \\ -49,50 + 4,20 &= -45,30 \\ -49,65 + 4,36 &= -45,29 \end{aligned}$$

Die mit minus bezeichneten Zahlen bedeuten den Säure-, die mit plus bezeich-

neten den Alkaliverbrauch. Unterschiede von 0,03 cc in den Ablesungen bewirken bei einem Säureverbrauch von 50 cc Abweichungen von 0,0006 in der Berichtigungszahl. Für genaue Arbeiten darf die Temperatur der Messflüssigkeiten nicht ausser Acht bleiben. 50 cc von 17° dehnen sich bei der Erwärmung auf 22° auf 50,05 cc aus und dies bedingt einen Fehler der Berichtigungszahl um 0,0010 oder anders ausgedrückt: Eine Soda, die bei 17° titriert 100 Proc. zeigt, wird mit derselben Säure bei 22° gemessen scheinbar 100,10 Proc. haben. Da in den Fabriksräumen die Temperaturen im Sommer und Winter ganz wohl um 10° auseinanderliegen können, so wird eine im Sommer eingestellte Säure den Gehalt der Soda im Winter um 0,2 Proc. zu niedrig finden lassen.

*[Schluss folgt.]*

Würde sich mehr das kohlensaure oder das schwefelsaure Natrium empfehlen, wenn man nach der Ausfällung von Mosten und Weinen mit Bleiessig das Blei vor den Fehling-Soxhlet'schen Titrirungen beseitigen will?

Von

Arthur Borntraeger.

Aus einer S. 236 d. Z. von mir veröffentlichten Arbeit war abzuleiten, dass bei der Vorbereitung von Mosten, süßen und nicht süßen Weinen nach meiner Methode<sup>1)</sup> der zugesetzte Bleiessig<sup>2)</sup> (höchstens  $\frac{1}{10}$  Vol.) ohne nennenswerthen Einfluss auf die Resultate der Fehling-Soxhlet'schen Zuckertitrirungen bleiben würde. Ich schlug aber aus anderen Gründen vor (S. 236 u. 454 d. Z.), im Falle der Weine mit weniger als 1 Proc. Zucker die Beseitigung des Bleis auszuführen und zwar mit einer kaltgesättigten Auflösung ( $\frac{1}{10}$  Vol.) von neutralem Natriumsulfat. Für die Analyse von Mosten und Süsseweinen erklärte ich die Entfernung des Bleis als unnöthig. Diese Behauptung halte ich auch jetzt aufrecht. Da nun aber vielfach und auch erst kürzlich<sup>3)</sup> wieder angerathen worden ist, allgemein das Blei vor den Titrirungen auszufällen, wozu die Meisten Soda,

<sup>1)</sup> L'Orosi 1888, 325: d. Z. 1889, 477, 538; 1891, 340, 599.

<sup>2)</sup> Unter Bleiessig verstehe ich auch in dieser Abhandlung die Präparate Ph. G. II und III von Trommsdorff und Merck; vgl. S. 454 d. Z.

<sup>3)</sup> Vgl. u. a. Z. anal. 1893, 650, 653; Le Stazioni Sperim. 25 (1893), 238.

Andere neutrales schwefelsaures Natrium empfohlen haben, so will ich hier die Frage näher behandeln, welches der beiden Salze sich zu diesem Zwecke am besten eignen würde.

Zunächst sei daran erinnert, wie ich gezeigt habe, dass eine wirklich vollständige Entfernung des Bleis bei Gegenwart von Invertzucker oder Lävulose, also im Falle der Moste und echten Süsseweine, überhaupt nicht mit Hülfe von Soda oder Sulfat, dagegen leicht mit Dinatriumphosphat zu erreichen sein würde. Über die Frage der Zweckmässigkeit sowie über die Art und Weise der Anwendung des phosphorsauren Natriums habe ich an genannter Stelle bereits das Nöthige gesagt.

Es hatte sich bereits (S. 526) ergeben, dass in Gegenwart jener Zuckerarten (Moste und Süsseweine) schwefelsaures Natrium den Zweck besser einigermaassen erreichen lässt als das Carbonat. Hier erörtere ich nur die Frage, welches der beiden Salze sich aus anderweitigen Gründen am meisten eigne, sei es im Falle der Moste und Süsseweine oder in demjenigen der nicht süßen Weine. Ich wiederhole, dass auch bei Anwendung des Sulfates die Titrirungen mit selbst sehr zuckerarmen Weinen glatt verlaufen. (S. 454 d. Z.)

Zunächst wäre das schwefelsaure Natrium, dessen Anwendung neuerdings wieder auch in Deutschland in Vorschlag gebracht worden ist<sup>4)</sup>, schon deswegen vorzuziehen, weil man, sofern die Ausfällung des Bleis durch Soda geschehen sollte, zuvor den durch Bleiessig hervorgerufenen Niederschlag abfiltriren und nun erst das Filtrat mit dem Carbonate versetzen müsste, um darauf abermals zu filtriren. Letzteres geht u. a. auch aus dem über die Polarisation von Weinen handelnden Theile der deutschen (1884) und ferner aus der italienischen Verordnung<sup>5)</sup> hervor. Barth<sup>6)</sup> fügte zur erstenen Verordnung hinzu, dass die zweimalige Filtration deswegen durchaus nothwendig sei, weil sonst bei Beührung des Bleiessigniederschlag mit dem kohlensauren Natrium die Flüssigkeit eine braungelbe oder grüne Färbung annehmen würde. Die Richtigkeit dieser Angabe kann ich bestätigen. Fällt man dagegen das Blei durch schwefelsaures Natrium, so ist es nicht erforderlich, zuvor den Bleiessigniederschlag zu beseitigen, da das Sulfat demselben keine Farbstoffe entzieht. In dieser letzteren Weise verfahren Viard<sup>7)</sup>, sowie Portes und Ruys-

<sup>4)</sup> Z. anal. 1893, 650, 653.

<sup>5)</sup> Le Stazioni Sperim. 16 (1889), 649.

<sup>6)</sup> Weinanalyse (1884).

<sup>7)</sup> Traité général des Vins S. 126, 134, 489.