

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 19.

Beiträge zur Maassanalyse.

Von

B. Reinitzer.

[Schluss v. S. 554.]

III. Chlorammonium als Urmaass für die Säure-, Alkali- und Chlormessung. Es ist insbesondere für wissenschaftliche Untersuchungen von grossem Werthe, wenn man bei der Darstellung und Prüfung einer Maassflüssigkeit mehr als ein Urmaass anwenden kann, weil die Übereinstimmung von Ergebnissen, die auf ganz verschiedenen Wegen gewonnen wurden, eine Gewähr für die Richtigkeit derselben liefert. Zu einem solchen zweiten Urmaasse sowohl für die Säure- als auch Alkali- und Chlormessung habe ich das Chlorammonium durch seine besonderen Eigenschaften sehr geeignet gefunden. Es hat sich bei mehrjähriger Verwendung für diesen Zweck durchaus bewährt.

Man kann sich das Salz auf die einfachste Art und in kürzester Zeit in chemisch reinem Zustande darstellen, zudem kommt es im Handel sehr rein vor. Es lässt sich in wenig Augenblicken auf seine Reinheit prüfen und in ebenso kurzer Zeit trocknen und in jenen Zustand versetzen, in dem seine Zusammensetzung genau seiner Formel entspricht. Sein Äquivalentgewicht (53,38) kommt dem des Natriumcarbonats (52,92) sehr nahe, der Einfluss von Wägungsfehlern verkleinert sich daher bei der Berechnung in genau demselben Maasse wie bei diesem. Von dem im Handel vorkommenden Salz wähle man ein grosses, farbloses Stück des sublimirten Salmiaks aus und zerschlage es in einer grossen Reibschale, wobei es in Folge seines faserigen Gefüges in stänglige Theile zerfällt, von denen man die aus dem Innern des Stükkes stammenden, durch lauter neue Bruchflächen begrenzten auswählt und in einer zweiten Reibschale zu feinen Fasern zerquetscht, die in einem Wägeläschchen im Exsiccator aufbewahrt werden.

Hat man letzteres verabsäumt oder fürchtet man, dass die Fasern aus irgend einer Veranlassung Feuchtigkeit angezogen hätten, so trocknet man sie bei etwa 120° oder erhitzt sie vor der Verwendung in einem Porzellan-

tiegel bis zu beginnender Verdampfung. Die Reinheit des Salzes erprobt man einerseits durch eine Prüfung seiner wässrigen Lösung mit Schwefelammonium, andererseits durch einen Sublimationsversuch. (Eisenspuren entziehen sich bei letzterem durch Verflüchtigung als Eisenchlorid der Nachweisung.) Man bringe einige Gramme des Salzes in einen reinen Porzellantiegel und erhitze zu langsam Verflüchtigung.

Auch ganz farbloses, anscheinend ganz reines Chlorammonium hinterlässt dabei zuweilen eine sehr geringe Menge eines schwarzen kohligen Rückstandes. Es ist nicht zu empfehlen, diese Prüfung im Platintiegel vorzunehmen, weil die Erhitzung in diesem nur schwer so geleitet werden kann, dass der Tiegel nicht in's Glühen kommt und dass der Rückstand dabei nicht verbrennt.

Ein im Platintiegel anscheinend rückstandslos flüchtiges Salz hinterlässt im Porzellantiegel häufig einen kohligen Rückstand, der sich von dem weissen Porzellan sehr deutlich abhebt. Die Menge desselben ist meist so gering, dass sie die Verwendung des Salzes als Urmaass nicht hindert. Für wissenschaftliche Zwecke kann man sich leicht ein ganz reines Chlorammonium herstellen durch Neutralisation von reiner Salzsäure mit neuem wässrigen Ammoniak. Man bringt etwas concentrirte Salzsäure in einen Kolben und setzt vorsichtig in kleinen Anteilen concentrirte reine Ammoniakflüssigkeit hinzu. Vor jedem neuen Zusatz muss der Kolben und sein Inhalt unter einem kräftigen Wasserstrahl gut abgekühlt werden, da die Reaction sonst, namentlich im Anfang, zu heftig wird. Man endet mit einem kleinen Überschuss von Ammoniak.

Gegen Ende ist das Kühlen überflüssig und zu vermeiden, da sonst die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Man überfüllt noch heiss in eine Schale und verdampft den Wasser- und Ammoniaküberschuss im Wasserbad. Den zerriebenen Salzrückstand trocknet man wie vorhin. So erzeugtes Chlorammonium besteht die oben beschriebene Verflüchtigungsprobe vollkommen.

Da es ein grobes Pulver von gleichmässigem Korn darstellt, so eignet es sich zu der bei Soda beschriebenen Art des Abwägens mit gleichzeitigem Abmessen vortrefflich. Für

die Urprüfung einer Säure wird aus einer abgewogenen Menge des Salzes (ungefähr 2,6 g) durch Destillation mit Kalilauge das Ammoniak ausgetrieben, in einer abgemessenen Menge der zu prüfenden Säure aufgefangen und der unverbrauchte Säurerest mit Alkali zurückgemessen. Diese für die Analyse der Ammonsalze mit mehr oder weniger Umständlichkeit bekanntlich längst angewendete Methode lässt sich unbeschadet der grössten Schärfe und Genauigkeit so ausserordentlich einfach und rasch ausführbar gestalten, dass sie auf Grund langjähriger Erprobung in dieser vereinfachten Form als die beste für die Analyse der Ammonsalze überhaupt und als eine der besten für die Prüfung der Normalsäuren bezeichnet werden darf. Der in Fig. 201 dargestellte Apparat für dieselbe besteht aus einem

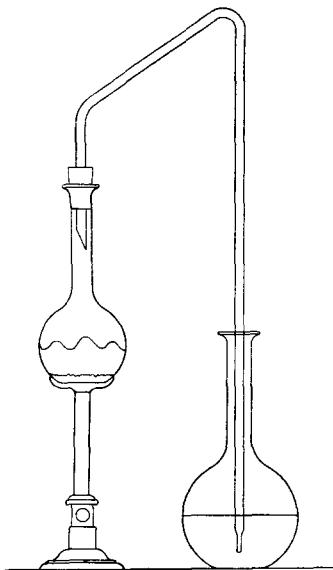


Fig. 201.

kleinen Kolben von ungefähr 300 cc Inhalt mit nicht zu dünnem Boden, in dessen Mündung ein glatter Kautschukstopfen fest eingedreht wird, in dem ein zweimal winklig gebogenes Glasrohr von 6 mm lichtem Durchmesser steckt, das unter dem Stopfen schräg abgeschliffen und an dem anderen Ende in eine Spitze von 1,5 bis 1,8 mm Öffnungs-durchmesser ausgezogen ist. Das Rohr darf nicht enger sein als angegeben, weil sonst das in den aufsteigenden Theilen desselben verdichtete Wasser nicht in den Destillationskolben zurückfließt, sondern durch den Dampf in die Vorlage gerissen wird. Die Spitze des Rohres enger zu machen, ist weder nötig noch ratsam. Bei zu enger Spitze kann während der Destillation der Druck im Kolben so hoch steigen, dass entweder der Propfen herausgeschleudert

oder der Boden des Kolbens durchgedrückt wird.

Als Vorlage dient ein Kochkolben aus Jenaer Gerätglas von etwa 800 cc Inhalt, in welchen man so viel der zu prüfenden Säure einlaufen lässt, dass auch nach Neutralisation alles überdestillirten Ammoniaks die Flüssigkeit noch sauer reagirt. Man füllt nach Einfliessenlassen der Säure noch etwa 300 cc Wasser nach und setzt einige Tropfen Lackmuslösung zu.

In den Destillationskolben bringt man nun mit Hülfe von Trichter und Löffel gegen 2,6 g von dem reinen Chlorammonium, spült nach und setzt noch so viel Wasser zu, dass das Kölbchen etwa halb gefüllt erscheint. Man lässt hierauf ein etwa 10 g schweres Stück Kaliumhydroxyd (eine ungefähr 10 cm lange Stange) in den Kolben gleiten und dreht sofort den bereit gehaltenen Propfen mit dem Glasrohr ein, dessen Spitze man in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise in die vorgelegte Säure so einsetzt, dass sie vom Boden des Kolbens noch etwas absteht, worauf man den Hals des Destillationskolbens in der Klemme eines Gestelles befestigt. Es ist durchaus nicht zu befürchten, dass bei dieser Art der Einführung des Ätzkalis Ammoniak verloren gehen könnte. Das Kali braucht eine gewisse Zeit zur Auflösung und die vorhandene Wassermenge hält die ersten frei werdenden Anteile von Ammoniak sehr fest zurück. Man kann daher die ganze Operation in aller Ruhe ausführen. Man setzt nun einen Bunsenbrenner, der vorher auf etwa 11 cm Flammenhöhe aufgedreht worden war, ohne das Kölbchen vorher anzuwärmen, so unter dasselbe, dass die Mündung des Brenners ganz dicht unter dem Boden desselben steht. Die Flamme breitet sich dadurch ganz flach aus und der Boden des Kölbchens ist durch eine Schichte unverbrannten Gases vor der unmittelbaren Berührung mit der äusseren Verbrennungszone der Flamme so geschützt, dass die Erhitzung ganz gefahrlos, dabei aber doch sehr rasch vor sich geht. Die im Kölbchen eingeschlossene Luft entweicht in grossen Blasen durch die vorgelegte Säure, ohne auch nur eine Spur von Ammoniak mitzuführen.

Die einmalige Waschung des Gases durch die verdünnte Säure genügt, wie unzählige Ammoniakbestimmungen im Laufe von Jahren bewiesen haben, vollkommen, um jede Spur von Ammoniak zurückzuhalten. Eine nochmalige Waschung des Gases in einem zweiten, mit dem ersten verbundenen Gefäss oder in einem Glasperlenrohre ist vollkommen überflüssig. Nach 4 Minuten ist die Flüssigkeit so heiss geworden, dass sich aus ihr

reichlich Ammoniak und Wasserdampf zu entwickeln beginnen, die unter einem sehr starken, eigenthümlich schmetternden Geräusch von der vorgelegten Säure gänzlich aufgenommen werden.

Das heftige Sieden der Flüssigkeit im Destillationskölbchen ist ganz gefahrlos, das schräg nach aufwärts gerichtete Destillationsrohr verhindert das Hinübergerissenwerden feiner Laugentröpfchen vollkommen. Nach 13 Minuten Erhitzungsdauer ist die vorgelegte Säure durch den einströmenden Wasserdampf gewöhnlich bis auf Siedetemperatur erhitzt worden und beginnt nun ebenfalls heftig zu wallen, ohne dass sie auch jetzt eine Spur von Ammoniak entweichen liesse. Hat man den vorgelegten Kolben hinreichend geräumig gewählt, so wird trotz der heftigen Bewegung der Flüssigkeit nichts von ihr hinausgeschleudert werden. Nach weiteren 2 Minuten, nach im Ganzen 15 Minuten während der Erhitzungsdauer ist das Ammoniak bis auf die letzte Spur überdestillirt. Man lüftet die Klemme und schiebt, ohne die Flamme kleiner zu machen, den ganzen Destillationsapparat so weit in die Höhe, dass die Spitze des Glasrohres ein Stück über die Oberfläche der vorgelegten Flüssigkeit zu stehen kommt und klemmt ihn dann wieder fest. Rückt man nun mit der Flamme nach, so dass das Sieden im Kölbchen wieder beginnt, so kann man sich nunmehr durch den Geruch überzeugen, dass der jetzt frei aus der Mündung des vorgelegten Kolbens entweichende Wasserdampf ganz frei von Ammoniak ist. Man zieht nun die Flamme weg und spült das Glasrohr in seinem unteren Theile aussen mit kaltem, destillirtem Wasser nach. Hierbei vollzieht sich ganz von selbst auch eine innere Spülung des Rohres. Die zur Spitze gelangenden Tropfen des Spülwassers werden infolge der Abkühlung des Kolbens in das Rohr hineingerissen, ohne indessen die obere Biegung desselben zu erreichen. Setzt man dann die Flamme neuerdings unter das Kölbchen, so tritt diese kleine Wassermenge wieder aus der Spitze aus. Man kann diese Spülung nach Belieben wiederholen. Eine andere noch einfachere Art, das Rohr innen auszuspülen, besteht darin, dass man bei hochgehobenem Apparat die Destillation mit ganz kleiner Flamme weiter führt. Der Wasserdampf hat dann Zeit, sich in dem absteigenden Schenkel des Glasrohres durch Luftkühlung zu Wasser zu verdichten, welches die inneren Wände des Rohres abspült und in die vorgelegte Säure fällt. Um Spritzen zu vermeiden, legt man hierbei die Spitze des Glasrohres an den Kolbenhals an. Nach völligem Hochziehen des Destillirapparates nimmt man

den vorgelegten Kolben weg, setzt ihn an's Feuer und erhält seinen Inhalt noch 6 bis 8 Minuten lang im Sieden. Es ist dies durchaus nothwendig, um die in dem vorgelegten Wasser enthaltene Kohlensäure völlig auszutreiben. Unterlässt man das Auskochen, so erhält man nach dieser Methode etwas höhere Berichtigungszahlen als mit Soda. Man erhält dann scheinbar etwas zu wenig Ammoniak, da die Kohlensäure eben auch als Säure zur Geltung kommt. Man braucht nicht zu fürchten, dass beim Kochen sich Salmiak zersetzt und Ammon verloren geht. Dies geschieht nur in neutralen, aber nicht in sauren Lösungen. Man kühlst nun, wie bei der Sodatitration, den Kolbeninhalt möglichst stark ab und titriert zurück. Die starke Kühlung ist hier aus zwei Gründen ganz unerlässlich. Zunächst könnte die heiße Ammonsalzlösung bei der Rückmessung leicht Ammon verlieren und weiters liesse sich in der heißen Flüssigkeit der Endpunkt kaum erkennen. Bei Gegenwart von Ammonsalzen lässt sich merkwürdiger Weise eine Flüssigkeit durch Kali oder Natron nicht blau titriren. Sie bleibt violett, auch wenn das Alkali schon stark vorwaltet. Dies beruht keineswegs darauf, dass das frei werdende Ammon als schwächere Base auf den Lackmus nicht so zu wirken vermöchte, wie die nicht flüchtigen Alkalien oder alkalischen Erden, es ist vielmehr die Folge einer merkwürdigen Beeinflussung des Lackmus durch das vorhandene Ammonsalz, wie man durch folgenden Versuch leicht erkennen kann. Man setze zu ausgekochtem und abgekühltem, destillirtem Wasser etwas Lackmuslösung und einen Tropfen verdünnten Ammoniaks. Die Flüssigkeit wird sofort tief und rein blau. Nun neutralisire man das Ammon durch tropfenweise zugesetzte Normalsäure bis Rothfärbung eintritt und gehe mit Alkali zurück. Es gelingt nicht mehr, das ursprüngliche reine Blau zu erreichen, doch wird, wenn wenig Ammon da war, die Farbe doch immer noch mehr in's Blaue als Violette ziehen. Man setze nun zu dieser Flüssigkeit eine neutrale Salmiaklösung zu. Sofort überschlägt die Farbe in das deutlichste neutrale Violett. Man kann auch so verfahren, dass man destillirtes Wasser durch Lackmus und eine Spur Ammon blau färbt und dann Salmiaklösung zusetzt, der Erfolg wird ganz derselbe sein.

Der Endpunkt einer Titration ist daher bei Gegenwart von Ammonsalzen für das ungeübte Auge etwas schwerer zu erkennen als bei Abwesenheit solcher. Die Schärfe und Bestimmtheit des Farbenwechsels ist aber auch hier wie bei den Alkalien um so

grösser, je niedriger die Temperatur der Flüssigkeit ist. Je kälter die Lösung, einen desto deutlicheren Stich in's Blaue nimmt das der alkalischen End-reaction entsprechende Violett an. Der Übergang ist in Flüssigkeiten von etwa 15 bis 16° scharf genug, um Titrationen auch bei Lampenlicht mit voller Sicherheit durchführbar zu machen, bei einiger Übung selbst unter Anwendung von $\frac{1}{10}$ Normallösungen. Die ausserordentliche Schärfe dieser Methode und die Übereinstimmung der auf Grund derselben gewonnenen Berichtigungszahlen mit den nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Natriumcarbonatmethode erhaltenen, mag durch folgende Beispiele, die einer langen Versuchsreihe entnommen sind, gekennzeichnet werden. Salzsäure wurde nähernd auf die Stärke einer Normalsäure verdünnt und nun nach den beiden beschriebenen Methoden die Berichtigungszahl derselben wiederholt festgestellt.

A. Urprüfung mit Natriumcarbonat

Abgewogen g Na_2CO_3	a. Entsprechend cc N.	b. Gefunden cc N	Berichtigungs- zahl B. Z. = $\frac{a}{b}$
2,6790	50,626	50,00 50,00	1,0125
3,0852	58,299	57,64 57,63	1,0123
2,7065	51,144	50,53 50,54	1,0120

B. Urprüfung mit Chlorammonium

Abgewogen g NH_4Cl	a. Entsprechend cc N.	b. Gefunden cc N.	Berichtigungs- zahl B. Z. = $\frac{a}{b}$
2,68692	50,336	49,71 49,74	1,0124
3,02366	56,644	55,95 55,95	1,0124
2,70615	50,696	50,06 50,08	1,0125

Es muss bemerkt werden, dass ein Ablesen- oder Theilungsfehler von 0,03 cc oder ein Wägefehler von 0,0013 g eine Abweichung der Berichtigungszahl um 0,0006 bewirkt. Man muss demnach, da die Genauigkeit der Theilung und des Ablesens der Büretten bei 0,02 cc ihre Grenze erreicht, mit einer Übereinstimmung der Berichtigungszahlen bis auf 0,0004 sich begnügen.

Die Menge des Ätzkalis, die bei der zweiten Methode zur Zersetzung des Chlorammoniums angewendet wird, darf eine gewisse Grenze keineswegs übersteigen. Man könnte meinen, dass die Zersetzung des Salzes und Austreibung des Ammoniaks um so rascher erfolgt, je mehr Ätzkali vorhanden ist. Die

Erfahrung hat aber gelehrt, dass ein Zusatz von festem Ätzkali über eine gewisse Grenze hinaus nicht nur keinen Nutzen hat, sondern im Gegenteil die völlige Austreibung des Ammoniaks verzögert. Die Erscheinung scheint damit zusammenzuhängen, dass ein grosser Kaliüberschuss die Flüssigkeit dickflüssig, ölig macht und dass aus einer solchen schwerer siedenden Flüssigkeit das absorbierte Ammoniak viel schwieriger entweicht, als aus einer dünnflüssigen wässrigen Lösung. Es ist mir im Anfang wiederholt vorgekommen, dass die anscheinend bereits ammoniakfreie Lösung nach dem Öffnen des Apparates und Zufügen von Wasser, noch ehe aufgekocht wurde, neuerdings deutlich nach Ammoniak zu riechen begann. In der obigen Vorschrift ist der Alkalizusatz etwa doppelt so hoch gewählt, als der Rechnung nach nötig wäre. Wird gleichzeitig die dort angegebene Wassermenge angewendet, so ist, wie unzählige Versuche gelehrt haben, die Austreibung des Ammoniaks in der angegebenen Zeit eine bis auf die letzte Spur vollständige.

Ich habe versucht, auch ein in ähnlicher Weise wie das Chlorammonium dargestelltes Ammoniumsulfat als Urmaass zu verwenden, jedoch mit ungünstigem Erfolg. Es scheint, dass das Salz viel schwieriger rein darzustellen ist als Chlorammonium.

Die hier beschriebene Methode der Bestimmung des Ammoniaks im Chlorammonium lässt sich auf alle Ammonsalze anwenden und leistet daher auch für die Analyse des verdünnten und concentrirten Gaswassers der Leuchtgasfabriken und Kokereien, für die Analyse des Ammoniumsulfates und anderer Düngesalze die besten Dienste.

Ich erwähne noch, dass ich die Methode durch jahrelangen Gebrauch in der Ammoniak-soda-industrie an den verschiedensten Aufgaben erprobt habe, und dass sie sich völlig bewährt hat. Sie hat mir beispielsweise bei der Bestimmung der Ammoniakspuren, die in den Endlaugen der Ammoniak-sodafabrikation enthalten sind, stets höchst genaue, völlig übereinstimmende Ergebnisse gegeben. Für die Brauchbarkeit einer analytischen Methode im Fabrikslaboratorium sind vor Allem Schnelligkeit, Sicherheit und Einfachheit der Ausführung entscheidend. Wer die Vorschriften und Apparate für die Destillationsmethode, wie sie gegenwärtig noch in allen Lehrbüchern der Analyse für rein wissenschaftlichen und technischen Gebrauch enthalten sind, erprobt hat, wird die Überlegenheit der hier beschriebenen Methode über die älteren bezüglich aller genannter Punkte nicht verkennen. Hierzu kommt noch, dass die Methode durch ihre, selbst den strengsten

Anforderungen entsprechende Genauigkeit zu den besten wissenschaftlichen Methoden gezählt werden darf.

Ich will endlich nicht unterlassen zu bemerken, dass man das Chlorammonium auch unmittelbar zur Urprüfung des Alkalis verwenden kann. Man bringt das reine Chlorammonium in einen Kolben aus Schott'schem Glase, setzt etwa 300 cc Wasser und eine überschüssige Menge des zu prüfenden Alkalis zu und kocht so lange, als die entweichenden Dämpfe noch nach Ammon riechen. Nach etwa 15 bis 20 Minuten ist alles Ammon vertrieben. Man lässt Säure ein bis zu saurer Reaction, kocht, kühl und titriert zu Ende. Die Ergebnisse stimmen ganz genau mit den mittelbar nach der Destillationsmethode erhaltenen. Es wurde z. B. bei Prüfung eines Normalalkalis nach diesem Verfahren gefunden;

B. Z. = 1,0136 und B. Z. = 1,0134.

Durch Vermittlung der mit Hülfe der Destillationsmethode gestellten Säure aber:

B. Z. = 1,0137 und B. Z. = 1,0135.

Der Überschuss an Alkali zur Austreibung des Ammons braucht nicht gross zu sein; statt 44,19 cc, die nothwendig waren, wurden 50,90 cc Alkali zugesetzt. Endlich werde noch erwähnt, dass das Chlorammonium aus denselben Gründen, die es für die Urprüfung von Säure und Alkali besonders geeignet machen, auch für die von $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung empfohlen werden kann. Da reines Kochsalz oft schwer zu beschaffen und nicht einfach auf seine Reinheit zu prüfen ist, so hat auch dies Bedeutung.

IV. Einfluss des Kochens in Glasgefässen. In der Absicht, die Schärfe der im Vorhergehenden beschriebenen Urprüfungsmethoden durch weitere, noch strengere Proben darzuthun, habe ich versucht, dieselben zur Urprüfung von $\frac{1}{10}$ N.-Flüssigkeiten zu verwenden. Der Einfluss des Theilungs- oder Ablesefehlers der Bürette auf die Genauigkeit des Ergebnisses ist hier der gleiche wie bei Normallösungen, jener eines Methoden- oder Wägungsfehlers wird dagegen (unter der bei Anwendung von Lackmus annähernd richtigen Voraussetzung, dass die Endreaction die gleiche Schärfe behält), zehnmal grösser als früher, da man ja bei den zehnfach verdünnten Flüssigkeiten auch mit zehnmal kleineren Substanzmengen zu arbeiten gezwungen ist. Die ersten Versuche, die mit $\frac{1}{10}$ -Lösungen gemacht wurden, zeigten sofort, dass das Kochen in gewöhnlichen Glasgefässen die Ergebnisse hier so stark beeinflusst, dass der Vortheil der Anwendung von zehnfach verdünnten Flüs-

sigkeiten ganz verloren geht. Anfänglich meinte ich, dass während des Kochens eine geringe Verflüchtigung von Salzsäure eintrete, allein unmittelbar darauf gerichtete Untersuchungen haben ergeben, dass Salzsäure im Destillate der kochenden Flüssigkeiten weder bei Anwendung von Normal- noch Zehntelnormal-Salzsäure zu finden ist.

Folgender Versuch lieferte mir dann den unzweideutigen Beweis dafür, dass es sich um eine Auflösung von Alkali aus dem Glase durch die kochende Flüssigkeit handelte.

Etwa 300 cc destillirten Wassers wurden in einem gewöhnlichen Kochkolben mit etwas Kalkwasser versetzt und durch $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure nach dem Wegkochen der Kohlensäure violett titriert. Die Flüssigkeit wurde dann etwa 15 Minuten gekocht. Sie war dabei rein blau geworden. Bei neuerlicher Einstellung des Neutralitätspunktes zeigte sich der Säureverbrauch von 12,74 auf 12,77 cc $\frac{1}{10}$ N. gestiegen. Eine zweimalige Wiederholung des Kochens brachte den Verbrauch auf 12,80 und 12,90 cc $\frac{1}{10}$ N.

Man sieht demnach, dass bei solchen Flüssigkeitsmengen, wie sie gewöhnlich zum Titrieren verwendet werden, die Menge des Alkalis, die bei 15 Minuten dauerndem Kochen aus gewöhnlichem Gerätheglas in Lösung geht, bei Verwendung von Normalsäuren nicht gemessen werden kann und dass sie auf das Ergebniss gar keinen Einfluss ausübt, dass sie aber fühlbar wird, wenn mit $\frac{1}{10}$ Normalsäuren gearbeitet wird. Da, wie schon von anderen gezeigt wurde, die Menge des gelösten Alkalis ausser von der Kochdauer auch von der benetzten Oberfläche abhängt, so werden die Fehler um so grösser, mit je grösseren Flüssigkeitsmengen man arbeitet.

Folgender Versuch zeigt dies. 700 cc destillirten Wassers wurden in einem neuen Erlmeierkolben aus der Hütte von E. Cavalier in Böhmen unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers während vier Stunden gekocht. Dann wurde die Menge des gelösten Alkalis gemessen. Es wurden 9,53 cc Zehntelnormalsäure verbraucht. Nachdem eine weitere Viertelstunde gekocht worden war, war der Verbrauch auf 10,22 cc und nach abermals der gleichen Kochdauer auf 10,92 cc gestiegen. Der Fehler ist demnach bei grossen Flüssigkeitsmengen nach 15 Minuten Kochdauer so bedeutend, dass er bereits durch Normalflüssigkeiten deutlich messbar wird, so dass die Anwendung von $\frac{1}{10}$ Normallösungen ganz zwecklos wird.

Derselbe Versuch wurde nun in einer aus

derselben böhmischen Hütte stammenden Retorte aus bestem, schwer schmelzbarem Kaliglas mit einer gleichen Wassermenge wiederholt. Nach vierständigem Kochen mussten 1,09 cc $\frac{1}{10}$ N.-Säure zugesetzt werden, um das gelöste Alkali zu neutralisiren. Nach abermaligem, zehn Minuten währendem Kochen stieg der Verbrauch auf 1,14 und nach weiteren sieben Minuten auf 1,16 cc Zehntelnormalsäure. Es zeigt demnach böhmisches schwerschmelzbares Kaliglas eine ungefähr zehnmal grössere Widerstandsfähigkeit gegen kochendes Wasser als gewöhnliches weiches Glas.

Dehnt man das Kochen in Gefässen aus solchem Glas nicht über zehn Minuten aus, so ist die Menge des durch ein Liter Wassers gelösten Alkalies so gering, dass sie auch bei der Messung kleiner Alkalimengen durch Zehntelsäuren das Ergebniss kaum beeinflusst.

Es war mir nach diesen Ergebnissen von grossem Interesse, auch das neue Jenaer Gerätheglas von Dr. Schott und Genossen, das nach den Versuchen der physikalischen Reichsanstalt eine so bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen Wasser besitzt, in der gleichen Weise auf seine Verwendbarkeit für feinere maassanalytische Arbeiten, insbesondere für die Messung kleiner Alkalimengen in grossen Flüssigkeitsmengen zu prüfen. In einem neuen solchen Kolben wurden wieder 700 cc destillirten Wassers, wie früher angegeben, durch 4 Stunden im Sieden erhalten, dann wurde mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und Lackmus die Menge des gelösten Alkalies gemessen.

Es wurden 0,13 cc $\frac{1}{10}$ N.-Säure verbraucht. Nach neuerlichem, 18 Minuten währendem Sieden betrug der Verbrauch 0,18 cc $\frac{1}{10}$ N.-Säure.

Diese Zahlen lassen deutlich erkennen, dass das neue Jenaer Gerätheglas selbst dem besten böhmischen Kaliglas (aus welchem Kochkolben und Bechergläser gar nicht angefertigt werden) in Bezug auf Widerstandsfähigkeit gegen kochendes Wasser oder verdünnte Salzlösungen weit überlegen ist. Das böhmische schwer schmelzbare Kaliglas wird um ungefähr das Achtfache, das gewöhnliche böhmische Gerätheglas um etwa das Achtzigfache übertroffen. Es ist hiernach zweifellos, dass durch dieses neue Glas die Hülfsmittel des Chemikers eine ganz ausserordentlich werthvolle Bereicherung erfahren haben. Während, wie aus Obigem hervorgeht, die Titration einer grossen Menge schwach alka-

lischer Flüssigkeit, z. B. die Messung der Alkalinität natürlicher Wässer, wegen der Änderung, die letztere beim Kochen in Glasgefassen erfuhr, ganz fehlerhaft ausfallen musste, ist sie nunmehr mit der grössten Schärfe möglich. Da, wie ich früher gezeigt habe, das sorgfältigste Wegkochen der Kohlensäure durchaus nothwendig ist, um bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ N.-Flüssigkeiten bestimmte und scharfe Farbenübergänge in grösseren Flüssigkeitsmengen zu erhalten, so ist es bei Berücksichtigung des dargelegten Einflusses des Kochens in Glasgefassen ganz klar, dass die Verwendung von $\frac{1}{10}$ Normalsäure und Alkali erst durch das Arbeiten in Geräthen aus Jenaer Glas jene Vorteile erlangt und zu jener Schärfe und Genauigkeit der Ergebnisse führt, die man ihm unberechtigterweise schon früher zugeschrieben hat.

Diese Erkenntniß drängte sich mir auf, als ich die Erfahrung machte, dass bei den eingangs dieses Abschnittes erwähnten Versuchen trotz aller Sorgfalt erst dann übereinstimmende Zahlen bei der Urprüfung der Zehntelnormalsäure erhalten wurden, als ich von gewöhnlichem zu Schott'schem Gerätheglas übergang.

A. Urprüfung mit Natriumcarbonat

Abgewogen g Na ₂ CO ₃	a. Entsprechend cc $\frac{1}{10}$ N	b. Gefunden cc $\frac{1}{10}$ N.	Berichtigungs- zahl B. Z. = $\frac{a}{b}$
0,25539	48,26	47,63 47,64	1,0133
0,33552	63,40	62,60 62,61	1,0129
0,27911	52,74	52,07 52,07	1,0129
0,26083	49,288	48,67 48,70	1,0127

B. Urprüfung mit Chlorammonium.

Abgewogen g NH ₄ Cl	a. Entsprechend cc $\frac{1}{10}$ N	b Gefunden cc $\frac{1}{10}$ N.	Berichtigungs- zahl B. Z. = $\frac{a}{b}$
0,2398	44,94	44,37 44,39	1,0127
0,25933	48,586	47,97 47,93	1,0135
0,26562	49,762	49,12 49,13	1,0130

Es wurde die früher geprüfte Normal-salzsäure durch Verdünnung von, mittels einer Pipette möglichst genau abgemessenen 100 cc auf 1000 cc in eine Zehntelsäure verwandelt. Die Urprüfung musste nun zu derselben Berichtigungszahl führen, die bei der unver-

dünnten Säure gefunden wurde. Alle Abweichungen von dieser Zahl können nur durch die Ungenauigkeit der Methoden bedingt sein. Die Ergebnisse sind im Vostehenden zusammengestellt.

Wenn man bedenkt, dass ein Wägungsfehler von 0,00026 (sowohl bei Na_2CO_3 als bei NH_4Cl) hier eine Änderung der Berichtigungszahl um 0,0010, oder dass ein Theilungs- oder Ablesefehler der Bürette von 0,05 cc dieselbe Abweichung der Berichtigungszahl bedingt, und wenn man weiter bedenkt, dass Ablesefehler bis zu 0,02 cc kaum zu vermeiden sind, so wird man selbst bei fehlerlosen Methoden die Berichtigungszahlen höchstens bis auf 0,0006 übereinstimmend erhalten können. Da der grösste Unterschied zwischen den hier erhaltenen Zahlen 0,0008 beträgt, und der grösste zwischen den Berichtigungszahlen der Normalsäure und $\frac{1}{10}$ Normalsäure 0,0015, so ist damit gezeigt, dass die Genauigkeit der Methoden eine sehr weitgehende ist.

Graz, chemisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule, August 1894.

Über die Beeinflussung des Reductionsvermögens von Invertzuckerlösungen durch Stehenlassen oder Eindampfen mit Bleizucker oder Bleiessig.

Von

Arthur Borntraeger.

In der vorigen Abhandlung S. 557 d. Z. habe ich ausgeführt, dass zur event. Ausfällung des Bleis vor den Fehling-Soxhlet'schen Titrirungen bei der Weinanalyse sich das schwefelsaure Natrium u. a. auch deswegen besser eignen würde als das kohlen-saure Salz, weil beim Stehenlassen und namentlich beim Eindampfen mit Soda Invertzuckerlösungen von ihrem Reductionsvermögen einbüßen können. Wie dort ebenfalls erwähnt wurde, könnte die Einwirkung von Soda auf Invertzuckerlösungen beim Eindampfen für die Weinanalyse dann von Wichtigkeit werden, wenn man die beiden durch Bleiessig und durch Soda hervorgerufenen Niederschläge auswaschen und das letzte Filtrat nebst den Waschwässern wieder auf das ursprüngliche Volum des Weines einengen wollte, wie Robinet¹⁾ angerathen hatte und wie auch nach dem Wortlaut

¹⁾ Manuel pratique d'Analyse des Vins, 4ème édition (1884) S. 103.

der offiziellen italienischen Vorschrift²⁾ zu geschehen hätte.

Bei Betrachtung der in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Resultate könnte vielleicht Mancher daran denken, behufs einer beabsichtigten Einengung nicht erst das Filtrat vom Auswaschen des Soda-Niederschlags, sondern bereits Filtrat und Waschwässer von der Bleiessigfällung einzudampfen. Ein solcher Vorschlag könnte namentlich dann als möglich erscheinen, wenn man sich daran erinnerte, dass ich kürzlich (S. 236 d. Z.) gezeigt hatte, wie bei meiner Methode zur Vorbereitung von Weinen für die Zuckertitrirungen das Ausfallen des Bleis, namentlich bei der Analyse von Weinen mit mehr als 1 Proc. Zucker, unterbleiben kann.

Aber auch ein Verdampfen des Filtrates und der Waschwässer vom Bleiessig-Niederschlage auf dem Wasserbade, um sodann die Flüssigkeit wieder auf das ursprüngliche Volum des Weines (100 cc) zu verdünnen, kann unter Umständen zu falschen Ergebnissen führen, wie ich nachfolgend darlegen werde. Da nach dem vielfach geübten directen Ausfällen nicht neutralisirter Weine mit überschüssigem Bleiessig jedenfalls in den Filtraten auch neutrale Salze des Bleis zugegen sind, so wandte ich bei den betreffenden Versuchen außer dem Bleiessig auch Bleizucker an.

a) Versuche mit Bleizucker. Zunächst stellte ich nochmals (vgl. d. Z. 1892, 333) den Einfluss der blossen Gegenwart von Bleizucker bei den Titrirungen fest. Zu diesem Zwecke brachte ich von Invertzuckerlösungen³⁾ mit bez. 40,40, 20,20, 10,10, 5,05 und 2,02 g Zucker in 100 cc dies Volum mit Bleizuckerlösung⁴⁾ auf 110 cc, stellte aus den Gemischen sofort Flüssigkeiten mit Gehalten von etwa 0,5 Proc. Zucker her und titrirte mit diesen je 10 cc Fehling'scher Lösung nach Fehling-Soxhlet unter Einhalten eines Totalvolums von 55 bis 60 cc⁵⁾.

Die Resultate berechnete ich auf die nicht mit Bleizucker versetzten, also nicht im Verhältniss von 10:11 verdünnten ursprünglichen Flüssigkeiten, wobei ich für je 100 cc der letzteren bez. 40,30, 20,18, 10,05, 5,01 und 1,97 g Invertzucker fand. Es hat sich

²⁾ Le Staz. sperim. agrarie italiane 16 (1889), 649.

³⁾ Die in dieser Arbeit gebrauchten, neutralen Invertzuckerlösungen bereitete ich nach der zweiten der früher (d. Z. 1889, 477) von mir beschriebenen Methoden.

⁴⁾ Dichte 1,223 bei 20°, entsprechend einem Gehalte von 36,5 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 cc (F. Salomon).

⁵⁾ Vgl. d. Z. 1889, 477; 1892, 333, 358; 1893, 600; 1894, 236; L'Orosi 1888, 325.