

Ueber den Gebrauch von Bernsteinsäure in der Alkalimetrie.

Von Docent Dr. Emil Petersen, Kopenhagen.

Zur schnellen und bequemen Feststellung der Titer von Säuren oder Basen in der Alkalimetrie, eine Frage, die noch jetzt auf der Tagesordnung steht, sind bekanntlich mehrere Substanzen vorgeschlagen worden, doch sind die bisher geprüften entweder nicht hinlänglich genau oder sie müssen durch verschiedene Manipulationen vorbereitet werden, welche theils umständlich sind, theils zu Verlust und Fehlern Veranlassung geben können.

Die Stärke von beispielsweise Natronlauge oder Barytwasser lässt sich sehr bequem und für fast alle Zwecke mit hinlänglicher Genauigkeit feststellen mittels Bernsteinsäure (gew.), die jetzt im Handel mit genügender Reinheit vorkommt. Ich habe mit einem von Kahlbaum i. J. 1894 bezogenen Präparat gearbeitet. Dasselbe wurde so wie es war, also ohne Umkristallisiren, benutzt. Nur musste die Säure vor dem Abwagen bei niedriger Temperatur (ca. 70°) getrocknet werden, um Feuchtigkeit (etwa $\frac{1}{2}$ Proc.) zu entfernen. Die Prüfung ihrer Brauchbarkeit zu dem in Rede stehenden Zweck geschah auf folgende Weise:

Eine reine, ca. 1-normale Chlorwasserstoffsäure wurde gewichtsanalytisch genau bestimmt durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des Chlorsilbers. Diese Methode zur Titerstellung einer Normalsäure ist zweifellos die zur Zeit genaueste.

Mit dieser Säure wurde das Molecularvolumen von ca. $\frac{1}{5}$ -Normal-Barytwasser und von ca. $\frac{1}{2}$ -Normal-Natronlauge titrimetrisch mittels Phenolphthalein bestimmt, indem von der Säure bez. ca. 10 g und ca. 25 g genau abgewogen und die Basen mit vorher durchgeprüften Geissler'schen Büretten abgemessen wurden. Gleich nach jeder Bestimmung wurde dieselbe mit soviel getrockneter und genau gewogener Bernsteinsäure wiederholt, dass die verbrauchte Anzahl ccm der Basen ungefähr dieselben waren wie vorher. Gefunden wurde, theilweise zu verschiedenen Zeiten:

Volumen von $\frac{1}{2}$ Mol. Baryt.

Mit Chlorwasserstoffsäure:	Mit Bernsteinsäure:
4898,6 ccm	4893,0 ccm
4906,2 -	4909,9 -
4930,0 -	4941,1 -
4903,5 -	4888,0 -
- -	4908,2 -
- -	4906,0 -

Differenz:	
- 1,1	pro mille.
+ 0,75 -	-
+ 2,25 -	-
- 3,1 -	-
+ 1,0 -	-
+ 0,5 -	-

Mit kohlensäurefreier Natronlauge¹⁾ wurden die folgenden Resultate erhalten:

Volumen von 1 Mol. Natron.

Mit Chlorwasserstoffsäure:	Mit Bernsteinsäure:
unmittelbar vorher: 2035,5 ccm	2038,6 ccm
- nachher 2039,3 -	2038,9 -

2038,5 -

Durch Wägen, statt Messen, der alkalischen Lösungen kann wohl noch grössere Genauigkeit erreicht werden. Mittels der genau bestimmten Lösungen kann selbstverständlich die Titerstellung von Normalsäuren geschehen.

Die Bernsteinsäure löst sich, pulverisiert, schnell in Wasser; die Lösung bleibt beim Versetzen sowohl mit Barytwasser wie mit Natronlauge vollständig klar und der Übergang (zur schwachen Rosafarbe) ist vorzüglich scharf; derselbe wird unzweideutig mit $\frac{1}{30}$ ccm des ca. $\frac{1}{5}$ Normal-Barytwasser hervorgerufen. Man trocknet die Bernsteinsäure am besten bei ca. 70° bis zum constanten Gewicht; eine Stunde genügt für 0,5—1,0 g der pulverisierten Säure. Bei höherer Temperatur, schon bei wenig über 100°, scheint eine beginnende Anhydridbildung eintreten zu können.

Neuer Rückflusskugelkühler (nach Dr. Martin Singer).

Von Dr. Peters & Rost, Berlin.

Dieser Kühler (Fig. 1) besteht aus zwei concentrischen Kugeln. Die äussere Kugel wird durch ein Rohr mit dem Destillationsgefäß verbunden. Das Kühlwasser tritt durch ein Rohr in die innere Kugel nahe am Boden ein, füllt die-

¹⁾ Dieselbe wurde folgendermaassen dargestellt: Reines, zweifach umkristallisiertes, kohlensäures Natron wurde mit gelöschem Kalk, aus isländischem Doppelspath bereitet, in einem geräumigen Kolben von Jenaer Normalglas caustifizirt. Der Kolben war mit Rückflusskühler versehen, der oben durch eine Natron-Kalkröhre gegen die Luft geschützt war. Nach Beendigung des Proesses und Erkalten wurde der Kühler entfernt und statt dessen sofort ein zweimal durchbohrter Gummistöpel eingesetzt; durch die eine Durchbohrung ging eine Natron-Kalkröhre, durch die andere eine gebogene Glassröhre, die so weit hinab reichte, dass die klare Lauge aufsteigen konnte und aussen mit den (gleichfalls geschützten) Bürette in Verbindung stand. Die Lauge zur Titirirung kann auf diese Weise vollständig kohlensäurefrei in die Bürette getrieben werden; sie enthält Spuren von Kieselsäure, die indess für die Bestimmung der Alkalität ganz un wesentlich sind.

selbe und strömt durch das gebogene Rohr auf die äussere Kugel, dieselbe gleichmässig bespülend. Die concentrischen Kugeln sind, wie aus der Zeichnung ersichtlich, von einer Glasglocke umgeben. Die Glasglocke dient zum Auffangen und Ableiten des Kühlwassers, nachdem dasselbe die äussere Kugel bespült hat. Das Ablaufröhr der Glocke ist mit einem Quetschhahn versehen, wodurch eine Regulirung des Kühlwasserstandes in derselben ermöglicht wird.

Durch vorliegende Construction ist bei kleinem Volumen des Kühlers eine grosse Kühlfläche geschaffen, da die Dämpfe, um zum Ableitungsrohr zu gelangen, die scharf gekühlten Oberflächen beider Kugeln passiren müssen und auf diesem Wege vollkommen condensirt werden. Auch die Ausnützung des Kühlwassers ist im Vergleich zu den bisher gebräuchlichen Rückflusskühlern eine bei weitem bessere, indem das aus der inneren Kugel austretende, also schon etwas erwärmte Wasser sich beim Berieseln der äusseren Kugel wieder abkühlt.

Vergleichende Versuche haben ergeben, dass z. B. bei siedendem Benzin in gleicher Zeit und bei gleich grossen Kühlwassermengen der Verdampfungsverlust bei diesem Kühler 15—20 Proc. geringer ist, als bei anderen Rückflusskühlern.

Es sei zum Schluss noch bemerkt, dass nach gemachter Erfahrung der beschriebene Kühler sich auch vorzüglich für die fractionirte Destillation von leicht siedenden Flüssigkeiten eignet, da man es durch Regulirung des Wasserzu- und -abflusses

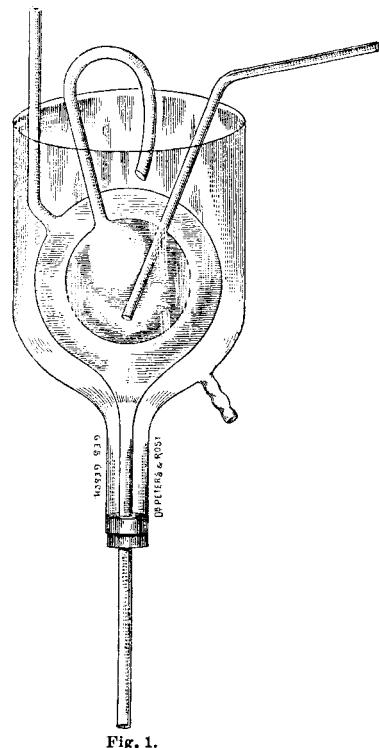


Fig. 1.

in der Hand hat, die Temperatur des Kühlwassers in der inneren Kugel und Glocke bei einem bestimmten Punkte zu erhalten.

Referate.

Analytische Chemie.

J. Formanek. Ueber einen neuen Indicator.

(Z. anal. Chem. 39, 99.)

Der Verf. empfiehlt die Verwendung des Farbstoffes Alizingergrün B von der Firma Dahl & Co. in Barmen als Indicator. Eine saure Lösung wird durch eine kleine Menge der Farbstofflösung schön roth gefärbt; neutralisiert man mit Lauge, so nimmt die Lösung eine fleischrothe Färbung an; bei dem geringsten Überschuss an Lauge findet ein prächtiger Umschlag in Grün statt.

Für die directe Bestimmung von Carbonaten eignet sich der Indicator nicht. In seinem Verhalten zeigt er grosse Ähnlichkeit mit dem Lackmusfarbstoff. Sowie bei diesem ist auch bei Anwendung von Alizingergrün B bei Gegenwart von Ammonsalzen der Reactionsumschlag nicht scharf erkennbar. Mit der Farbstofflösung getränkte Papierstreifen eignen sich gut für Tüpfelzwecke.

-br-

N. Teclu. Zur quantitativen Bestimmung des Ozons. (Z. anal. Chem. 39, 103.)

Verf. hat einen Apparat construirt, welcher einerseits das Abmessen eines bestimmten Volums Ozon gestattet, andererseits das Zusammenbringen des Gases mit einer verdünnten Jodkaliumlösung ermöglicht. Nach dem Ansäubern der Lösung mit Essigsäure kann das abgeschiedene Jod mit $1/100$

Normalthiosulfatlösung und unter Benutzung von Stärkelösung bestimmt werden. 1 ccm der ersteren entspricht 0,00 008 g aktivem Sauerstoff.

Die Stärkelösung wird erhalten durch Auflösen (auf dem Wasserbade) von 4 g Ozonstärke (Karl Conrad in Kyritz, Z. anal. Chem. 38, 456) in 300 ccm Wasser.

-br-

H. Borträger. Ueber den Nachweis der Borsäure in Boraten. (Z. anal. Chem. 39, 92.)

Der Nachweis der Borsäure mittels Alkohol und concentrirter Schwefelsäure durch Flammenfärbung ist nicht der schärfste. Auf dem Platinbech erhitzt, färbt freie Borsäure die Flamme direct grün, dagegen Borate nicht.

Borate erhitzt mit Flusssäure allein, oder mit Ammoniumnitrat und Salmiak, oder mit Schwefelsäure und Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, Salzsäure und Salpetersäure, färben die Flamme direct grün und die Färbung tritt sofort auf. Borate, mit jeder der obigen Mineralsäuren allein erhitzt, färben die Flamme nicht grün. Dasselbe ist der Fall beim Erhitzen im Wasserstoffstrome.

-br-

L. Schneider. Die Bestimmung der Schlacke im Eisen und Stahl. (Österr. Z. f. Berg.- u. Hüttenw. 1900, 257.)

Die im Eisen eingeschlossene Schlacke besteht der Hauptsache nach aus den Oxyden des Eisens und