

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 Abwägen 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 caustifirt. 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 Gummistöpsel eingesetzt; durch die eine Durchbohrung ging eine Natron-Kalkröhre, durch die andere eine gebogene Glasröhre, 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 unwesentlich sind.