

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 39.

## Controle der Normallaugen und -säuren.

Von Arthur Borträger.

(Mittheilung aus der Landwirthschaftlichen Versuchsstation Palermo.)

E. Petersen<sup>1)</sup> hat kürzlich die Bernsteinsäure als Urtitersubstanz für Natron- und Barytlaugen empfohlen, indem er sagte, dass die zur schnellen und bequemen Feststellung der Titer von Säuren und Laugen bisher vorgeschlagenen Substanzen entweder ungenaue Resultate liefern oder aber ihre Herstellung in reinem Zustande umständlich sei oder zu Verlusten und Fehlern Anlass geben könne. Er hob hervor, dass die von ihm bei Kahlbaum bezogene Bernsteinsäure nur des Trocknens bei niedriger Temperatur bedurfte, um direct zum genannten Zwecke anwendbar zu sein. Man soll die Säure bei etwa 70° trocknen, da schon bei wenig über 100° Anhydridbildung eintreten zu können scheine.

Wie ich bereits hervorgehoben hatte<sup>2)</sup>, können mancherlei Substanzen zur Controle des Titers von Laugen und diese dann zur Feststellung der wahren Stärke der Säuren dienen, nur muss die absolute Reinheit des betreffenden Körpers garantirt sein. Ich bemerkte, dass unter den bis dahin empfohlenen Präparaten das saure weinsaure Kalium mich am meisten befriedigte, weil die Reindarstellung desselben leicht gelingt, das Salz wenig hygroskopisch ist und im trockenen Zustande unverändert aufbewahrt werden kann<sup>3)</sup>. Wenn nun Petersen hervorhebt, dass die Bernsteinsäure sich im Handel in nahezu reinem Zustande vorfindet, so bemerke ich, dass das Gleiche vom „Cremor tartari“ gilt. In der That hat mir das von Trommsdorff bezogene und das von mir umkristallisierte Salz die nämlichen Ergebnisse geliefert<sup>4)</sup>. Ein Vorzug des Bitartrats besteht nicht nur in der bequemeren Trocknung (Wasserbad) gegenüber derjenigen der Bernsteinsäure (Methylalkoholbad), sondern auch darin, wie schon von mir hervorgehoben wurde, dass der Weinstein nach dem Ver-

kohlen auch direct zur Controle der Säuren dienen kann<sup>5)</sup>. Das Bitartrat muss direct dasselbe Volum Normallauge wie nach dem Verkohlen Normalsäure verbrauchen, natürlich frei von Chloriden, Sulfaten, Calciumsalzen u. s. w. sein<sup>6)</sup>, was nicht schwer zu erreichen und leicht zu controliren ist. Dagegen dürfte der Beweis für die absolute Reinheit eines Bernsteinsäurepräparates nicht allzu leicht beizubringen sein. Die Herkunft desselben von den besten Firmen genügt selbstredend nicht für eine scharfe Kritik.

Auch noch in einem anderen Punkte befindet sich mich nicht im Einklange mit Petersen. Dieser sagt nämlich, dass zur Einstellung einer Normalsalzsäure das sicherste Mittel die Bestimmung des Chlorgehaltes auf gravimetrischem Wege mit Silberlösung sei. Da müsste doch erst bewiesen werden, dass die betreffende Säure weder freies Chlor noch auch Chlormetalle oder fremde Säuren enthielte<sup>6)</sup>, dann wäre allerdings nichts mehr einzuwenden. Ausserdem frage ich, warum er noch vom Gebrauche der Bernsteinsäure spricht, um die Laugen und dann auf diese die Säuren einzustellen, wenn die Feststellung des Titers der Salzsäure anderweitig so genau ausfallen könnte, da sich dann die Lauge auf die Säure einstellen liesse.

Ein Vorzug beim Gebrauche der Bernsteinsäure könnte darin bestehen, dass sich dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur anwenden lässt, während das Kaliumbitartrat des Erwärmens bedarf. Indessen würde jener Vorzug nur dann hervortreten, wenn man eine wirklich kohlensäurefreie Lauge zur Verfügung haben sollte, was nicht eben leicht und auf die Dauer der Fall sein dürfte. Ein Ersatz des Lackmus oder Phenolphthalein durch Methylorange, um den störenden Einfluss der Kohlensäure zu beheben, ist natürlich wegen der zu schwach sauren Natur der Bernstein- und Weinsäure nicht thunlich.

Dagegen besteht ein Vorzug des Weinsteins in der bequemeren Trocknung (100°), sowie in der Anwendbarkeit desselben sowohl zur Controle der Laugen als der Säuren, ferner in der leichten Prüfung desselben auf

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, 688.

<sup>2)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1892, 43.

<sup>3)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1886, 333; 1892, 43; Zeitschr. angew. Chem. 1894, 54.

<sup>4)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1886, 333; 1892, 43.

<sup>5)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1886, 333; 1892, 43.

<sup>6)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1892, 43.

Reinheit, weil ein gegebenes Gewicht davon direct ebenso viel Lauge wie nach dem Verkohlen Säure verbrauchen muss, während natürlich darin anderweitige Salze fehlen müssen.

Nach Vorstehendem halte ich am Gebrauche des reinen sauren weinsauren Kaliums zur Controle der Laugen und Säuren, namentlich der ersteren fest<sup>7)</sup>), sofern diese in der Hitze zur Anwendung gelangen sollen, wo dann auch ein Carbonatgehalt der Lauge unschädlich bleibt.

Dem von anderer Seite<sup>8)</sup> zur Controle der Säuren als Urtitersubstanz sehr warm empfohlenen Natriumcarbonat kann ich den Vorrang nicht zuerkennen, da dasselbe, ebenso wie Borax<sup>9)</sup> u. s. w., sich weniger leicht wirklich rein erhalten lässt als das Kaliumbitartrat, seine Trocknung vorsichtig ausgeführt werden muss (siehe bei Lunge loc. cit.) und die Substanz ziemlich stark hygroskopisch ist, wie u. a. auch aus der soeben citirten Stelle hervorgeht. Eine grosse Bequemlichkeit bei dem Gebrauche der Soda für die starken Säuren würde darin bestehen, dass man bei Gegenwart von Methylorange in der Kälte titrirt, da die Kohlensäure ohne Wirkung bleibt. Mit jenem Indicator darf man sogar bekanntlich nicht in der Hitze arbeiten.

Die auf Seite 90 jenes Werkes angeführten und anderweitige Vorschläge zur Urprüfung von Normallaugen und -säuren hätten vielleicht eine etwas eingehendere Erörterung verdient, auch abgesehen von der Frage der Anwendung des reinen Weinstens.

Als Nachtrag bemerke ich noch auf Grund eigener Erfahrung, dass, im Gegensatze zu der in jenem Werke (S. 91) gemachten Äusserung, Normalnatronlauge recht leicht zur Zerstörung (Sprünge) minderwerthiger Glasflaschen führt, während dies Normalkalilauge nicht thut. Hierin liegt ein ziemlich gewichtiger Grund, zur Herstellung von Normallauge dem Ätzkali vor dem Ätznatron den Vorzug einzuräumen, zumal die Kostenfrage hier kaum in Betracht kommt.

Dem durchaus abfälligen Urtheile über den Gebrauch von Barytlösung in der Acidimetrie kann ich insofern nicht beipflichten, als gerade deren Trübung durch Kohlensäure aus der Luft dem Chemiker anzeigt, dass eine Controle des Titers erforderlich ist, während Alkalilaugen einen solchen Hinweis

<sup>7)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1886, 333; 1892, 43, 1894, 713; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 294; 1894, 54.

<sup>8)</sup> Mohr-Clasen, Lunge, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden (1899) Bd. I. S. 82 ff.

<sup>9)</sup> Salzer, Zeitschr. analyt. Chem. 1893, 529.

nicht liefern. Dies wäre bei Anwendung der Laugen in der Kälte und bei Gebrauch von Lackmus, Phenolphthalein oder anderen dem Einflusse der Kohlensäure unterworfenen Indicatoren (bei Methylorange natürlich nicht) zu bedenken, da alsdann die event. absorbirte Kohlensäure Schwierigkeiten bereiten würde. Der Gebrauch von Barytlösung kann natürlich nur ein beschränkter sein, zumal auch eine Normallösung von Baryumhydrat nicht herstellbar ist, wie ich bereits hervorgehoben habe<sup>10)</sup>.

Die Bereitung einer für alle Zwecke — auch bei Ersatz des Methylorange durch Lackmus oder Phenolphthalein u. s. w. — dienlichen Natronlauge ist natürlich nach dem auf S. 92 jenes Werkes ausgeführten Verfahren, bei welchem eben der Gebrauch von Methylorange vorausgesetzt war, nicht möglich, da die Methode keine Gewähr für die Abwesenheit von Carbonat in der Lauge leistet, sei es, dass dieses Salz sich bereits im Ätznatron vorfand, sei es, dass sich dasselbe erst bei Berührung mit der Luft während des Abschabens und Wägens bildet. Um eine kohlensäurefreie Lauge für die Titrirung in der Kälte und bei Gebrauch von Lackmus, Phenolphthalein u. s. w. zu erhalten, ist selbstredend die Behandlung mit Ätzkalk unerlässlich.

### Die Industrie der Phosphorzündhölzer.

Von Dr. Julius Ephraim.

Seitens der Reichsregierung wird beabsichtigt, die Herstellung und den Vertrieb der mit weissem Phosphor hergestellten Zündhölzer zu verbieten. Hierdurch würde die Industrie der „Phosphorzündhölzer“ in Deutschland aufgehoben werden, um die Phosphorfrage, die in der Verhütung der Phosphornecrose besteht, zur Lösung zu bringen. Die Frage, in welcher Weise die Phosphornecrose zu verhüten ist, war in den letzten Jahren Gegenstand der Prüfung in verschiedenen Ländern. Am eingehendsten sind die Schädigungen, welche die Verarbeitung von weissem Phosphor herbeiführt, in England in dem Berichte von Professor T. E. Thorpe, Thomas Oliver, George Cunningham<sup>1)</sup> behandelt worden. Dieser grundlegende Bericht soll im Folgenden, soweit er chemisches Interesse besitzt, vor allen Dingen besprochen werden.

<sup>10)</sup> Zeitschr. analyt. Chemie 1892, 43.

<sup>1)</sup> Reports to the secretary of state for the home department on the use of phosphorus in the manufacture of Lucifer matches, London 1899, 236 S.