

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 45.

Untersuchungsmethoden für die Schmelzsoda der Zellstofffabriken.

(Analyse von Gemischen alkalischer Silicate, Carbonate, Sulfate und Hydroxyde.)

Von G. Lunge und W. Löhöfer.

In einer früheren Mittheilung (d. Z. S. 1102) ist von der „Schmelzsoda“ die Rede gewesen, welche bei dem Sulfatverfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Holz oder Stroh entsteht, indem die alkalischen Kochlaugen unter Zusatz von Natriumsulfat zur Trockne eingedampft und calcinirt werden. Dieses Product enthält neben geringen, für den Process unwesentlichen und daher meist nicht bestimmten Mengen von Chlornatrium, Eisen, Kalk, Magnesia und Thonerde hauptsächlich folgende Natriumverbindungen: Das Carbonat, Hydroxyd, Silicat, Sulfid, Sulfit und Sulfat. Behufs richtiger Führung des Kochprocesses ist die Kenntniss der Zusammensetzung der Schmelzsoda und eventuell deren Correction durch Ausscheidung der einen oder Zusatz anderer Bestandtheile unbedingt erforderlich.

Nach uns aus der Praxis gewordenen Mittheilungen geschieht die Untersuchung der Schmelzsoda gewöhnlich nach dem von Kirchner in dessen Werk: „Das Papier“ S. 99 ff. (Bieberach a. d. Ries 1900) angegebenen Gange. Eine Mittheilung desselben an dieser Stelle ist nicht nöthig, da er in allen wesentlichen Stücken und meist wörtlich den Veröffentlichungen des Einen von uns (Lunge's Taschenbuch für Soda-fabrikation und Chemisch-technische Untersuchungsmethoden) entnommen ist.

Nun ist aber zu berücksichtigen, dass die eben erwähnten Veröffentlichungen sich auf ein Product ganz anderer Art beziehen, nämlich die Rohsoda des Leblanc-Verfahrens, welche allerdings in qualitativer Beziehung mit der Schmelzsoda der Zellstofffabriken ziemlich übereinstimmt, aber in Bezug auf das Mengenverhältniss der Bestandtheile ganz und gar verschieden von der letzteren ist. Bekanntlich besteht die wässrige Lösung der Leblanc-Rohsoda ganz vorwiegend aus Carbonat, mit ziemlich viel Hydrat, ein wenig Sulfat, sehr wenig Sulfid und noch weniger Sulfit, Silicat und Aluminat (die Cyanverbindungen etc. können wir hier übergehen). Die Schmelzsoda dagegen

enthält sehr grosse Mengen von Sulfid und ebenso ganz bedeutende Mengen von Silicat, vor Allem, wenn sie aus Strohstofffabriken stammt. Daher können die von dem Einen von uns für Leblancsoda ausgearbeiteten Verfahren, die bei der äusserst geringen Menge von Sulfid und Silicat vollkommen genügend genau für diesen Zweck sind, nicht ohne Weiteres für Schmelzsoda angewendet werden, und geben dann in der That, wie wir sehen werden, ganz und gar irreführende Ergebnisse.

In erster Linie kommt hierbei die Bestimmung des Ätznatrons in Betracht. Bei Leblancsoda bestimmt man dieses durch Zusatz von Chlorbaryum zu der kochend heissen Lösung, Auffüllen bis zu einem bestimmten Volum, Absitzenlassen, Herauspipettiren eines Theiles der über dem Niederschlage stehenden klaren Lösung und Titiren mit Normalsäure. Das Resultat zeigt das Ätznatron zusammen mit dem Sulfid an und es wird daher das besonders bestimmte Sulfid in Abzug gebracht. Von dem Silicat ist hierbei keine Rede; es ist stillschweigend angenommen, dass die Kieselsäure durch das Chlorbaryum mit ausgefällt wird, also das damit verbundene Natrium in Chlorid übergeht. Bei der äusserst geringen Menge des Silicats kommt wenig darauf an, ob die eben angeführte Reaction wirklich quantitativ genau vor sich geht oder nicht; ein merklicher Fehler in der Bestimmung des Ätznatrons wird dadurch nicht entstehen.

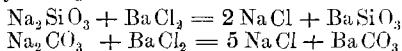
Ganz anders liegt der Fall bei dem grossen Silicatgehalt der Schmelzsoda. Es ist entschieden unzulässig, a priori anzunehmen, dass die Reaction $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{BaCl}_2 = 2 \text{NaCl} + \text{BaSiO}_3$ so glatt und quantitativ eintreten würde, um so weniger, als bekanntlich das Natriumsilicat in Lösung stark hydrolytisch gespalten ist. Die wirklich eintretenden Verhältnisse mussten also durch directe Untersuchung festgestellt werden, worüber nunmehr berichtet werden soll.

Chemisch reine Kieselsäure (aus Siliciumfluorid und Wasser dargestellt) wurde mit ganz wenig mehr als dem gleichen Molekulargewicht reiner Soda im Platintiegel vor dem Gebläse einige Zeit geschmolzen und die Schmelze in kohlensäurefreiem destill. Wasser gelöst. 20 ccm der Lösung ver-

brauchten 28,66 ccm $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure (mit Methylorange); 20 ccm ergab 0,1668 bis 0,1670, i. M. 0,1669 g SiO_2 nach gewichtsanalytischer Bestimmung¹⁾. Letzteres entspricht 27,63 ccm $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure, also 1,03 ccm weniger als durch Titration gefunden, was von einem kleinen Überschuss an Natriumcarbonat herrührt; im Übrigen entspricht die Zusammensetzung der Lösung der Formel Na_2SiO_3 oder normalem Natrium-metasilicat.

Von dieser Lösung entsprechen je 50 ccm, nach Maassgabe des alkalimetrischen Titers, einer Menge von 1,7505 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zur Fällung benutzt wurde eine Chlorbaryumlösung, welche in 20 ccm ein wenig mehr als diese Menge enthält, nämlich 1,800 g.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen in der Art angestellt, dass 50 ccm der Silicatlösung mit 20 ccm der Chlorbaryumlösung versetzt, mit heissem Wasser auf 250 ccm aufgefüllt und von der klaren Flüssigkeit 50 ccm (entsprechend 10 ccm der ursprünglichen Silicatlösung) mit $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure in Methylorange titriert. Wären die Reactionen



wirklich glatt eingetreten, so hätte die Lösung ja neutral sein müssen. In Wirklichkeit verbrauchte sie aber in 4 verschiedenen Versuchen: 7,30—7,30; 6,89—6,90; 7,90 bis 7,90; 7,50—7,52 ccm $\frac{1}{5}$ Normalsäure, also 49,89—54,34 Proc. des ursprünglichen Titers. Ferner wurde bei zwei anderen Versuchen die ganze Menge filtrirt und im Filtrat die Kieselsäure bestimmt; sie betrug 0,2086 bis 0,2041 g, d. h. 50,00—48,92 Proc. der ursprünglichen Menge.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit der doppelten Menge Chlorbaryumlösung (40 ccm) versetzt und wie oben behandelt. Hier zeigte sich bei 4 Versuchen, dass 41,96 bis 44,13 Proc. des ursprünglichen Titers, und bei 2 Versuchen, dass 42,01—42,30 Proc. der ursprünglichen SiO_2 in Lösung geblieben waren. Selbst bei Zusatz von 60 ccm der Chlorbaryumlösung hinterblieben 39,76 bis 42,69 Proc. des Titers und 40,19—41,89 Proc. der Kieselsäure.

Diese vielen (im Ganzen 19) Versuche zeigen mit aller Sicherheit, dass aus einer Natriummetasilicatlösung die Kieselsäure durch Chlorbaryum auch bei grösstem Überschusse des letzteren

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit wurde von Neuem die Beobachtung von Lunge und Millberg, Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, 425, bestätigt, wonach ein Glühen der SiO_2 über dem Bunsenbrenner bis zum constanten Gewicht vollständig ausreicht, ohne Anwendung des Gebläses.

nur zum Theil ausgefällt wird. Die ausgefällte Menge schwankt zwischen 50 und 60 Proc.; eine genaue Übereinstimmung der einzelnen Versuchsresultate war hier kaum zu erwarten und ist auch nicht eingetreten.

Hiermit war der bestimmte Beweis geliefert, dass die Bestimmung des Natriumhydroxyds nach der von Kirchner angewendeten Methode durchaus ungenaue Resultate ergeben muss; man wird stets eine grosse Menge des Silicats als Hydroxyd ansprechen. Natürlich entstand hiermit die Aufgabe, diese Methode durch eine bessere zu ersetzen, was denn auch auf Grund folgender Versuche gelungen ist.

Zu diesem Zwecke geschah zunächst eine genauere Untersuchung des Verhaltens von Natriummetasilicat für sich allein und in Gemischen mit Carbonat, Hydrat und Sulfid (wie sie in der Schmelzsoda vorliegen) beim Titiren mit Normalsäure unter Anwendung von Methylorange und Phenolphthalein als Indikatoren¹⁾.

R. T. Thomson²⁾ hatte bei der Titration von Alkalisisilicat mit Normalsalzsäure gefunden, dass mit Methylorange ein scharfer Umschlag beim Zusatz der theoretisch berechneten Menge Salzsäure eintritt, während bei Phenolphthalein die rothe Farbe beim Zufügen der Säure in der Kälte langsam zerstört wurde und schon viel früher als berechnet (12,7 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl statt 15,0 ccm) gänzlich verschwand, dieser letztere Indicator also unbrauchbar zur Bestimmung von Alkalisisilicat ist. Da Thomson bei seinen Versuchen eine käufliche Wasserglaslösung benutzte, so lag die Möglichkeit vor, dass die Ungenauigkeit der Phenolphthaleintitirirung von der Beimengung von Verunreinigungen herrührte. Diese Versuche wurden daher mit reinem Natriumsilicat wiederholt.

Es wurden vier Schmelzen aus reiner Kieselsäure und reiner Soda im genauen Molecularverhältnisse für Na_2SiO_3 gemacht (A, B, C, D) und den Lösungen von dreien derselben verschiedene Mengen von Natriumcarbonat zugesetzt, während D ohne Zusatz blieb. In den erhaltenen Lösungen wurde die SiO_2 durch Gewichtsanalyse, die CO_2 auf gasvolumetrischem Wege (nach Lunge und

¹⁾ Obige Arbeit wurde ausgeführt und abgeschlossen vor Veröffentlichung der neuesten Arbeiten über die constante Ungleichheit der Sättigungspunkte für Indikatoren verschiedener Klassen.

Dies hat jedoch auf unsere Resultate keinen Einfluss, da unsere Beobachtungen, wie man sehen wird, durch directe Kohlensäurebestimmungen kontrolliert wurden und demnach thatsächliche Richtigkeit beanspruchen können.

²⁾ Chemical News 47, 135.

Marchlewski) bestimmt. Es zeigte sich in allen Fällen, dass alles angewandte Alkali in Form von Na_2SiO_3 und Na_2CO_3 in der Lösung vorhanden war, indem der Titer des ursprünglich angewendeten Alkalis genau mit der Summe der beiden aus der SiO_3 und CO_3 berechneten Beträge übereinstimmte. Wir führen hier nur die Beträge an $\frac{1}{5}$ Normalsalzsäure an, welche für je 20 ccm der verschiedenen Lösungen als den gewichtsanalytischen und gasvolumetrischen Resultaten entsprechend hervorgingen (in ccm der Säure).

| | A. | B. | C. | D. |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Entsprechend Na_2SiO_3 | 29,53 | 25,59 | 26,19 | 23,99 |
| " Na_2CO_3 | 14,06 | 7,82 | 1,49 | 0,89 |
| | 43,55 | 33,41 | 27,68 | 24,88 |

Auf dieser sicher festgestellten Grundlage konnten nunmehr die Titrationsversuche vorgenommen werden.

a) Titration von Silicat und Carbonat.

Schmelze A. Wenn sich beim Titrieren das Silicat analog dem Hydroxyd verhält, also bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator vollständig angezeigt wird, so müsste bei Gemengen von Silicat und Carbonat der Umschlag von roth in farblos bei Phenolphthalein eintreten, wenn so viel Salzsäure zugesetzt worden ist, dass sie dem ganzen Silicat und der Hälfte des Carbonates entspricht. Bei Methylorange tritt Umschlag ein, wenn alles Alkali neutralisiert worden ist. Für 20 ccm der Lösung muss also der Umschlag eintreten nach Zusatz von 36,54 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl bei Phenolphthalein und 43,55 ccm bei Methylorange.

Bei der Ausführung der Titrationen wurde zur Beobachtung des Umschlages der Indikatoren stets das von weisser Unterlage reflectirte Licht benutzt.

Bei der Titration mit Phenolphthalein wurde nun stets Folgendes beobachtet. Die Intensität der rothen Färbung nimmt ganz allmählich ab; nach Zusatz von 34,43 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl ist die Farbe nur noch ein schwaches rosa, welcher Ton bis nach Zusatz von 35,30 ccm bleibt, dann wird die Nuance noch etwas schwächer und bleibt wieder für mehrere Zehntel Cubikcentimeter constant; sicher farblos war die Lösung nach Zusatz von 36,48 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl. Es war aber unmöglich festzustellen, bei welcher Säuremenge ein wirklicher Umschlag in farblos eingetreten war.

Der Umschlag mit Methylorange trat scharf nach Zusatz von 43,55 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl ein, was dem theoretisch Verlangten genau entspricht. Als Farbenton des Umschlages wurde wegen des vorhandenen Carbonates der Normalton genommen, d. h. der-

jenige, welchen eine wässrige mit Kohlensäure gesättigte Lösung von Methylorange zeigt.

Ganz ebenso verhielten sich die übrigen Schmelzen, wie folgende Übersicht zeigt (ccm von $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure).

| Schmelze | Theoret. | Wirklicher | | Theoret. | Wirkl. |
|----------|------------|--------------|-----------------------|-------------|---------|
| | Verbr. bei | Umschlag mit | | Verbrauch | |
| | Phenol- | phtalein | a) constant b) völige | bei Methyl- | Methyl- |
| | Ton | Entfärb. | | orange | orange |
| B | 29,50 | 28,78 | 29,05 | 33,41 | 33,40 |
| C | 26,94 | wie oben | | 27,68 | 27,68 |
| D | 24,44 | 21,92 | 24,12 | 24,88 | 24,88 |

Aus diesen Versuchen folgt also, dass reines Natriumsilicat für sich oder in Gegenwart von Carbonat mittels Phenolphthalein und Salzsäure nicht titrbar ist. Mit Methylorange als Indicator wird dagegen das Natriumsilicat sehr genau angezeigt, wie dies auch schon Thomson nachgewiesen hat.

Die Ungenauigkeit der Titration mit Phenolphthalein kann nicht von dem Gehalte der Schmelzen an Carbonat herrühren. Küster¹⁾ hat allerdings nachgewiesen, dass die Titration von Natriumcarbonat mit Phenolphthalein und Salzsäure ungenau ist, doch trat bei ihm der Umschlag später als berechnet ein, während bei obigen Schmelzen das Entgegengesetzte eintrat. Überhaupt ist der Gehalt an Na_2CO_3 namentlich in den Schmelzen C und D so gering, dass er die beobachteten Unregelmässigkeiten nicht erklären kann.

Um obige Resultate nochmals zu kontrollieren, wurde reine Kieselsäure mit reiner Natronlauge im Verhältniss der Moleculargewichte unter Luftabschluss bis zur Lösung gekocht. Die so erhaltene Lösung von reinem Na_2SiO_3 zeigte bei der Titration die gleichen Erscheinungen, wie sie bei den Schmelzlösungen beschrieben worden sind.

b) Titration von Gemengen von Silicat, Carbonat und Hydroxyd.

Zur Ausführung der folgenden Versuche wurde eine Natronlauge benutzt, von welcher 20 ccm mit Phenolphthalein 19,08 ccm und mit Methylorange 19,78 erforderten.

Schmelze A. Es wurden 20 ccm Schmelzlösung mit 40 ccm Natronlauge vermischt und davon 20 ccm titriert.

| $\frac{1}{5}$ N.-HCl | Phenolphthalein | | Methylorange |
|----------------------|-----------------|-------|--------------|
| | ccm | ccm | ccm |
| 20 ccm Schmelze | 36,54 | | 43,55 |
| 40 - Natronlauge | 38,16 | | 39,56 |
| | | 74,70 | 83,11 |

20 ccm dieser Lösung sollten an $\frac{1}{5}$ N.-HCl gebrauchen mit Phenolphthalein 24,90 ccm, Methylorange 27,70 ccm.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Ch. XIII, 145 ff.

Bei Ausführung der Titration mit Phenolphthalein trat eine langsame, aber stetige Abnahme der Rothfärbung ein; ein Andauern desselben Farbtones bei Zusatz von mehr Säure, wie es bei den vorhergehenden Versuchen beobachtet worden war, trat hier nicht ein. Ein deutlicher Umschlag in farblos trat nach Zusatz von 24,87 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl ein, was sehr gut mit dem theoretischen Werthe übereinstimmt. Der Umschlag ist nicht ganz so deutlich wie bei Ätznatron allein, doch innerhalb von 0,1 ccm scharf wahrnehmbar.

Mit Methylorange trat der Umschlag nach Zusatz der berechneten Menge, also 27,69 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl, scharf ein.

Um zu sehen, ob auch bei geringerem Überschuss von Natronlauge die Titration noch genau ist, wurde eine Mischung von 20 ccm Silicatlösung und 20 ccm Natronlauge titriert. Hierbei sollten 20 ccm gebrauchen: mit Phenolphthalein 27,81 ccm, Methylorange 31,66 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

Bei der Ausführung der Titration zeigten sich die gleichen Erscheinungen wie oben angegeben. Es wurden von der Säure gebraucht: mit Phenolphthalein 27,71 ccm, Methylorange 31,66 ccm.

Ganz ähnlich verhielten sich bei Zusatz von Natronlauge die anderen Schmelzen nach folgender Übersicht. Die Zahlen bedeuten ccm von $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure.

| Schmelze | Theor. Verbr. bei Phenolphthalein | | Theor. Verbr. bei Methylorange | |
|----------|---|------------------|--------------------------------------|------------------|
| | Wirkl. Verbr. | Wirkl. Verbr. | Wirkl. Verbr. | Wirkl. Verbr. |
| B | 22,55 | 22,55 | 24,32 | 24,32 |
| | 24,29 | 24,25 | 26,59 | 26,60 |
| C | 21,70 | 22,41 | 21,66 | 22,40 |
| | 23,01 | 22,92 | 23,73 | 23,75 |
| D | 20,87 | 20,85 | 21,48 | 21,50 |
| | 21,76 | 21,73 | 22,33 | 22,32 |

Die reine carbonatfreie Natriumsilicatlösung, deren Darstellung durch Lösen von Kieselsäure in Natronlauge unter Luftabschluss geschieht, ergab bei Zusatz von Natronlauge ebenfalls genaue Resultate.

Aus den obigen Versuchen folgt, dass eine Mischung des Silicates, Carbonates und Hydroxyds des Natriums mit Phenolphthalein bis zu einer Genauigkeit von 0,1 ccm $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure titriert werden kann. Ebenso geht die Titration mit Methylorange das nach der Theorie zu erwartende Ergebniss.

c) Titration von Gemischen von Silicat, Carbonat und Sulfid.

Es wurden stets 50 ccm Silicatlösung mit 50 ccm einer Schwefelnatriumlösung gemischt und von der so erhaltenen Mischung je 20 ccm titriert. Die benutzte Schwefelnatriumlösung brauchte für 20 ccm mit Phenolphthalein auf den ersten Umschlag in farblos

titriert 13,28 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl, mit Methylorange 26,56 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

| Schmelze A. | Es entsprechen $\frac{1}{5}$ N.-HCl | |
|------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| | Phenolphthalein ccm | Methylorange ccm |
| 50 ccm A | 91,35 | 108,87 |
| 50 - Na ₂ S | 33,20 | 66,40 |
| | 124,55 | 175,27 |

Davon sollten also 20 ccm gebrauchen mit Phenolphthalein 24,91 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl, mit Methylorange 35,05 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

Bei der Ausführung der Titration zeigte sich die gleiche Erscheinung, wie bei der Bestimmung von Natriumsilicat allein: beim Zufügen der Salzsäure trat ein ganz langsames Ablassen der rothen Farbe ein; eine gewisse Nuance blieb unverändert beim Zusatz mehrerer Zehntel Cubikcentimeter, und ein deutlicher Umschlag war nicht wahrnehmbar. Der Umschlag lag zwischen 24,40 ccm und 25,80 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

Die Titration mit Methylorange gab, wie zu erwarten war, ein sehr genaues Resultat, nämlich 35,05 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

Ergebnisse der übrigen Schmelzen:

| Schmelze | Theor. Verbr. bei Phenolphthalein | Wirkl. Verbr. | Theor. Verbr. bei Methylorange | Wirkl. Verbr. |
|----------|---|------------------|--------------------------------------|------------------|
| | | | | |
| B | 21,39 | 21,00—22,60 | 29,98 | 29,98 |
| C | 20,11 | 19,22—20,50 | 27,12 | 27,10 |
| D | 18,86 | 17,72—19,28 | 25,72 | 25,72 |

Demnach ist eine Mischung von Silicat und Sulfid mit oder ohne Gegenwart von Carbonat nicht durch Phenolphthalein titrierbar, während Methylorange die nach der Theorie zu erwartenden Ergebnisse liefert.

Während bei der Titration von Natriumsilicat allein mit Phenolphthalein der Umschlag in farblos schon vor dem Zusatz der theoretisch nötigen Säuremenge eintritt, wurde hier der Punkt, bei welchem der Umschlag ganz sicher erfolgt war, oberhalb der theoretischen Grenze gefunden. Diese Beobachtung findet ihre Erklärung in der That-sache, dass eine Lösung von Schwefelnatrium, nachdem sie mit Säure und Phenolphthalein auf farblos titriert worden ist, schon nach wenigen Augenblicken sich wieder röthet. Da nun die Silicatlösung längere Zeit hindurch bei fortlaufendem Titriren die gleiche Nuance behält, die Titration also auch nur sehr langsam ausgeführt werden kann, so hat die Schwefelnatriumlösung Zeit, wieder in Roth umzuschlagen.

d) Titration von Gemengen von Silicat, Carbonat, Sulfid und Hydroxyd.

Für diese Versuche wurde von den vorliegenden Lösungen je 20 ccm genommen, mit einander vermischt und von dieser Lösung wieder 20 ccm zum Titriren benutzt.

| Schmelze A. | Es entsprechen $\frac{1}{5}$ N.-HCl |
|------------------------|-------------------------------------|
| | Phenolphthalein Methylorange |
| 20 ccm A | 36,54 43,55 |
| 20 - NaOH | 19,08 19,78 |
| 20 - Na ₂ S | 13,28 26,56 |
| | 68,90 89,89 |

20 ccm dieser Lösung sollten an $\frac{1}{5}$ N.-HCl gebrauchen mit Phenolphthalein 22,96 ccm, mit Methylorange 29,96 ccm.

Die Titration verlief in ganz analoger Weise, wie es bei den Versuchen b geschildert worden ist. Die Farbe des Phenolphthaleins nahm stetig ab und ein scharfer Umschlag trat nach Zusatz von 22,92 ccm $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure ein, was mit der Theorie übereinstimmt.

Bei den Schmelzen B bis D war das Ergebniss dasselbe:

| Schmelze | Theor. | Wirkl. Verbr. bei Phenolphthalein | Theor. | Wirkl. Verbr. bei Methylorange |
|----------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| | Verbr. bei Verbr. | | Verbr. bei Verbr. | |
| B | 20,62 | 20,59 | 26,58 | 26,58 |
| C | 19,77 | 19,75 | 24,67 | 24,68 |
| D | 18,93 | 18,92 | 23,74 | 23,72 |

Eine Mischung von Silicat, Carbonat, Sulfid und Hydroxyd ist demnach sowohl mit Phenolphthalein als auch mit Methylorange titrbar. Die Abweichung des durch die Titration erhaltenen Resultates von der Theorie beträgt nicht über $\frac{1}{10}$ ccm $\frac{1}{5}$ Normal-säure, so dass diese Methode für technische Analysen als durchaus genau bezeichnet werden kann.

Die Thatsache nun, dass das Alkalisilicat nicht für sich allein, aber nach Zusatz von Ätznatron beim Titiren mit Phenolphthalein genaue Resultate liefert, bedarf natürlich einer Erklärung.

Kahlenberg und Lincoln¹⁾ haben in Bestätigung der Folgerungen von Kohlrausch nachgewiesen, dass die Natriumsilicate in ihren Lösungen hydrolytisch gespalten sind, in Natriumhydroxyd und colloïdale Kieselsäure.

Bei der Titration des Natriumsilicates wirkt nun die colloïdale Kieselsäure dem Phenolphthalein gegenüber als eine schwache Säure, wodurch der Umschlag dann zu früh eintritt. Wenn durch Zusatz von Natronlauge die Titration eine genaue wird, so beruht dies nicht auf der Wirkung der Natronlauge als solcher, sondern auf dem aus dem Ätznatron und der Salzsäure entstehenden Chlornatrium. Dieses wirkt gewissermaassen aussalzend auf die Kieselsäure und führt sie in eine Form über, in welcher sie nicht mehr als Säure auf Phenolphthalein wirken kann. Es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass sich dies ebenso wie andere Fälle des „Aussal-

zens“ durch die Erscheinungen der elektrolytischen Dissociation erklären lässt (s. u.).

Ist diese Annahme richtig, so muss durch Zusatz von Chlornatrium zu Natriumsilicat auch bei Abwesenheit von Ätznatron die Titration mit Phenolphthalein genau ausfallen.

Mit der Schmelze A wurden dement sprechende Versuche angestellt; es wurde zu je 20 ccm derselben festes reines Kochsalz in bestimmten Verhältnissen zugesetzt und mit Normalsalzsäure und Phenolphthalein titriert, wozu theoretisch 36,54 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl gebraucht werden sollen. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Verhältniss von $\frac{1}{2}$ Na ₂ SiO ₃ : Na Cl | Gebrauchte ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl im Mittel |
|---|--|
| 1 : 0,3 | ungenau |
| 1 : 0,5 | 36,42 |
| 1 : 1 | 36,46 |
| 1 : 2 | 36,50 |
| 1 : 4 | 36,48 |
| 1 : 8 | ungenau |

Der Umschlag trat nicht ganz so scharf ein, wie bei Gegenwart von Ätznatron, es ist aber jedenfalls durch Zusatz von nicht unter $\frac{1}{2}$ und nicht über 4 Mol. NaCl auf $\frac{1}{2}$ Mol. Na₂SiO₃ möglich, eine genaue Titration des Silicates zu erzielen.

Dass die Kieselsäure in diesem Falle sich in drei verschiedenen Formen befindet, lässt sich auch optisch sehr gut beobachten. Versetzt man nämlich eine Silicatlösung mit der zur Neutralisation des Alkalis erforderlichen Menge Salzsäure und lässt die Lösung mit verschiedenen Mengen Chlornatrium stehen, so zeigt sich Folgendes:

Ohne NaCl bleibt die Lösung nach 8 Tagen noch klar.

Mit NaCl im Verhältniss 1 : 2 anfangs klar, nach 6 Stunden ist eine gallertartige Fällung von Kieselsäure vorhanden.

Mit NaCl im Verhältniss 1 : 8 entsteht nach wenigen Minuten eine Abscheidung von Kieselsäure.

Die oben erwähnten Einwirkungen von Chlornatrium auf Natriumsilicat führen dazu, auch für die anderen Componenten der Schmelzsoda (Carbonat und Sulfid) das Verhalten gegen Kochsalz bei der Titration zu untersuchen.

Küster¹⁾ hat nachgewiesen, dass bei der Titration von Soda mit Normalsäure und Phenolphthalein als Indicator der Umschlag nicht eintritt, wenn alles Natriumcarbonat in Bicarbonat übergeführt ist, sondern be-

¹⁾ Kahlenberg und Lincoln, Chemical News LXXVIII, 41.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie XIII, 145.

trächtlich später, in Folge der hydrolytischen Spaltung des Bicarbonates. Er hat ferner gezeigt, dass die Titration durch Zusatz von Chlornatrium dem richtigen Werthe näher gebracht werden kann, welche Beobachtung durch die Thatsache erklärt wird, dass die Einführung gleichnamiger Ionen ($\text{Na} + \text{Cl}$) die Ionenspaltung zurückdrängt. Küster kommt daher zu dem Schlusse, dass bei grossem Kochsalzzusatz der Umschlag des Phenolphthaleins sogar vor dem theoretisch erforderlichen eintreten wird, und dass daher die Methode der Sodatitration mittels Phenolphthaleins nicht ohne Weiteres bei beliebig grossem Kochsalzzusatz richtige Resultate liefert. Es mag schon hier erwähnt werden, dass die folgenden Versuche eine völlige Bestätigung der Angaben von Küster liefern.

Es ist nicht beabsichtigt, im Folgenden die Wirkung der Neutralsalze auf die Titration unter allen Gesichtspunkten und erschöpfend zu behandeln, welche Untersuchungen überhaupt in das Gebiet der physikalischen Chemie gehören, sondern es sollte vielmehr nur festgestellt werden, innerhalb welcher Grenzen der Kochsalzzusätze eine genügende Genauigkeit der Bestimmung von Natriumcarbonat und Schwefelnatrium zu erreichen ist, da dies für den aufzustellenden Analysengang für Schmelzsoda von Wichtigkeit ist.

20 ccm einer reinen Sodalösung wurden mit $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein und Methylorange in der Kälte titriert, wobei zu der Lösung verschiedene Zusätze von festem Kochsalz gemacht wurden. Als Umschlag des Phenolphthaleins in farblos wurde wieder der Punkt angenommen, wenn das von weisser Unterlage reflectirte Licht farblos erschien. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die theoretisch erforderliche Salzsäuremenge ist für den Umschlag mit Phenolphthalein 10,10 ccm und mit Methylorange 20,20 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

| Zu- gesetztes NaCl | Verhältniss $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaCl}$ | Gebrauchte ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl | |
|--------------------------|--|-------------------------------------|--------------|
| | | Phenolphthalein | Methylorange |
| — | 1 : 0 | 10,40; 10,38 | 20,20; 20,20 |
| 0,236 g | 1 : 1 | 10,30; 10,26 | - - |
| 0,354 g | 1 : 1,5 | 10,18; 10,16 | - - |
| 0,413 g | 1 : 1,75 | 10,12; 10,15 | - - |
| 0,944 g | 1 : 4 | 10,06; 10,05 | - - |
| 2,363 g | 1 : 10 | 9,94; 9,97 | - - |
| 2,835 g | 1 : 12 | 9,89; 9,90 | - - |

Es folgt hieraus, dass in dem Maasse, wie die Menge des Chlornatriums zunimmt, die für den Umschlag des Phenolphthaleins erforderliche, anfangs zu grosse Säuremenge abnimmt und bei einem Verhältniss von 1 : 10 schon unterhalb des theoretisch ver-

langten Werthes angelangt ist. Nun ist schon längst bekannt, dass eine Mischung von viel Ätnatron neben wenig Carbonat, wie es bei der kaustischen Soda des Handels vorhanden ist, mit Phenolphthalein genaue Resultate liefert. Dies steht mit obigen Resultaten in voller Übereinstimmung. Die Wirkung des Ätnatrons ist eben die gleiche wie die des Chlornatriums, denn das aus dem Natronhydrat und der Salzsäure entstehende Natriumchlorid bewirkt die Genauigkeit der Titrirung des Carbonats. Wenn also in diesem Falle auch bei grösserem Überschuss von Chlornatrium gegenüber dem Natriumcarbonat als 10 : 1 genaue Ergebnisse erhalten werden, so muss bei obigen Versuchen noch ein anderer Factor mitgewirkt haben, und als solcher kommt die Concentration in Betracht, denn auch diese wirkt auf die Hydrolyse zurückdrängend. Bei den angestellten Versuchen war, wie schon erwähnt, das Kochsalz in fester Form zugegeben worden, ohne dass das Flüssigkeitsvolumen geändert wurde, wodurch die Concentration der Lösung natürlich fortwährend zunahm.

Es wurde nun je eine annähernd $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{1}$ N.-Sodalösung mit einer genauen $\frac{1}{5}$ resp. $\frac{1}{1}$ N.-Kochsalzlösung versetzt, wodurch also die Concentration annähernd constant gehalten wurde. Diese Concentrationen wurden gewählt, weil die später zu analysirende Schmelzsoda in einer Lösung untersucht wird, welche zwischen diesen Concentrationsgrenzen liegt.

Die erhaltenen Resultate sind aus den nachfolgenden Tabellen ersichtlich.

Die theoretischen Werthe für 20 ccm sind: für die $\frac{1}{5}$ N.-Lösung mit Phenolphthalein 10,10 ccm, Methylorange 20,20 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

für die $\frac{1}{1}$ N.-Lösung mit Phenolphthalein 49,98 ccm, Methylorange 99,96 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

$\frac{1}{5}$ N.-Sodalösung.

| Verhältniss $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaCl}$ | Gebrauchte ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl | |
|--|-------------------------------------|--------------|
| | Phenolphthalein | Methylorange |
| 1 : 0 | 10,40; 10,38 | 20,20; 20,20 |
| 1 : 1 | 10,20; 10,22 | - - |
| 1 : 1,5 | 10,14; 10,17 | - - |
| 1 : 1,75 | 10,10; 10,08 | - - |
| 1 : 2 | 10,10; 10,05 | - - |
| 1 : 4 | 10,05; 10,06 | - - |
| 1 : 10 | 1,00; 1,00 | 2,02; 2,02 |
| 1 : 20 | 1,02; 1,00 | - - |

Bei den Zusätzen 1 : 10 und 1 : 20 wurden hier wie bei den folgenden Versuchsreihen zur Vermeidung einer zu grossen Flüssigkeitsmenge statt 20 ccm Sodalösung nur 2 ccm zur Titration verwendet.

$\frac{1}{5}$ N.-Sodalösung.

| Verhältniss $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na Cl}$ | Gebrauchte ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl | |
|--|-------------------------------------|---------------|
| | Phenolphthalein | Methylorange |
| 1:0 | 50,48 ; 50,46 | 99,96 ; 99,96 |
| 1:1 | 50,20 ; 50,18 | - - |
| 1:1,5 | 50,10 ; 50,14 | - - |
| 1:1,75 | 50,00 ; 50,02 | - - |
| 1:2 | 49,96 ; 50,00 | - - |
| 1:4 | 49,98 ; 49,95 | - - |
| 1:10 | 5,00 ; 5,00 | 10,00 ; 10,00 |
| 1:20 | 5,00 ; 4,99 | - - |

Vorausgesetzt, dass die Concentration nicht geändert wird, so fällt also die Titration mit Phenolphthalein auf $\frac{1}{10}$ ccm genau aus, wenn das Verhältniss von Chlornatrium zu Natriumcarbonat mindestens 1,75 zu 1 beträgt.

Für eine $\frac{1}{5}$ N.-Schwefelnatriumlösung wurden die gleichen Bestimmungen ausgeführt. Die theoretischen Werthe sind:

50,04 ccm für Phenolphthalein und 100,08 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl für Methylorange.

| Verhältniss $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S} : \text{Na Cl}$ | Gebrauchte ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl | |
|---|-------------------------------------|-----------------|
| | Phenolphthalein | Methylorange |
| 1:0 | 50,04 ; 50,02 | 100,08 ; 100,08 |
| 1:0,5 | 50,03 ; 50,04 | - - |
| 1:1 | 50,04 ; 50,04 | - - |
| 1:2 | 50,05 ; 50,05 | - - |
| 1:4 | 50,04 ; 50,02 | - - |
| 1:8 | 50,01 ; 50,00 | - - |
| 1:10 | 5,00 ; 5,00 | 10,00 ; 10,00 |
| 1:20 | 5,00 ; 5,01 | - - |

Es folgt hieraus, dass durch Zusatz von Ätznatron resp. Chlornatrium, sofern die Concentration nicht erheblich geändert wird, die Genauigkeit der Bestimmung von Natriumcarbonat und Schwefelnatrium in der Schmelzsoda nicht beeinträchtigt wird.

Nachdem durch die vorhergehenden Versuche gezeigt worden war, dass bei Titration von Natriumsilicat neben Carbonat und Hydrat die Chlorbaryummethode ungenaue, die Phenolphthaleinmethode genaue Resultate liefert, wurde eine Mischung nach beiden Methoden untersucht.

Angewandt wurde ein Gemisch von 100 ccm Schmelze A und 100 ccm Natronlauge und davon je 20 ccm titriert.

Es entsprechen $\frac{1}{5}$ N.-HCl

| | Phenolphthalein ccm | Methylorange ccm |
|-------------|------------------------|---------------------|
| 100 ccm A | 182,70 | 217,75 |
| 100 - Na OH | 95,40 | 98,90 |
| | 278,10 | 316,65 |

20 ccm dieser Lösung gebrauchen an $\frac{1}{5}$ N.-HCl

berechnet:

Phenolphthalein 27,81 ccm, Methylorange 31,66 ccm

gefunden:

Phenolphthalein 27,75 ccm, Methylorange 31,65 ccm

100 ccm der Lösung wurden ferner mit Chlorbaryum versetzt, auf 250 ccm verdünnt und je 50 ccm der vom Niederschlage abpipettirten klaren Lösung mit Methylorange und Salzsäure titriert.

50 ccm = 20 ccm der ursprünglichen Lösung brauchten 15,50 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

In 100 ccm der Mischung ist wirkliches Natriumhydroxyd entsprechend 45,95 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl vorhanden, also in 20 ccm 9,19 ccm. Von Silicat ist in 100 ccm soviel als in 50 ccm der Schmelze A, also 73,82 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl entsprechend, folglich in 20 ccm = 14,77 ccm. Da, wie früher gefunden, etwa 42 Proc. des Silicates nicht gefällt werden, so ergibt dies von 14,77 ccm noch 6,20 ccm. Diese müssen also oben mit Methylorange gefunden werden. Es würden also verbraucht werden

9,19 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl entsprechend Na OH
6,20 - $\frac{1}{5}$ N.-HCl - Na₂SiO₃

15,39 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl

Thatsächlich gebraucht wurden 15,50 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

Dieser Versuch ist also wieder ein Beweis für die Ungenauigkeit der Chlorbaryummethode und die Richtigkeit der Phenolphthaleinmethode.

Kehren wir jetzt wieder zu dem Analysengang für Schmelzsoda zurück, so sind noch folgende Bemerkungen zu machen:

Für die Ermittelung des Natriumcarbonats durch Bestimmung der Gesammtalkalinität mit Salzsäure und Methylorange genügt es nicht, die dem Hydroxyd, Sulfid und Silicat entsprechenden Mengen Normalsäure von der Gesamtsäure abzuziehen, sondern es muss auch noch die Hälfte der dem Sulfit entsprechenden Menge Normalsäure abgezogen werden, denn bekanntlich zeigt Methylorange mit Lösungen von Na₂SO₃ eine gelbe Färbung, welche durch Zusatz von Säure erst dann in Roth umschlägt, wenn alles Na₂SO₃ in NaHSO₃ übergegangen ist.

Was die Bestimmung von Sulfid und Sulfit anbetrifft, so dürfte die Zinkacetatmethode in vorliegendem Falle der mehr für sehr geringe Mengen von Na₂S geeigneten Methode von Lestelle vorzuziehen sein, welche von Kirchner nach Lunge's Vorschrift für Leblancsoda angegeben wird.

Die Zinkacetatmethode besteht darin, dass man zunächst mit Essigsäure und $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung alles Na₂S + Na₂SO₃ bestimmt; in einer anderen Probe fällt man mit alkalischer Zinklösung (hergestellt durch Versetzen von Zinkacetat mit so viel NaOH, dass sich der Anfangs entstandene Niederschlag wieder löst) das Schwefelnatrium und bestimmt im

Filtrat mit $\frac{1}{10}$ N.-Jod und Essigsäure das nunmehr allein vorhandene Natriumsulfit.

Diese Methode hat zunächst den Vorzug einer schnelleren Ausführbarkeit und dann vor Allem auch den der Ersparniss einer neuen Normalflüssigkeit, wie es bei der Lestelle'schen Methode die ammoniakalische Silberlösung ist. Was die Genauigkeit betrifft, so sind, da in vorliegendem Falle stets eine erhebliche Menge an Schwefelnatrium vorhanden, beide Methoden gleichwertig.

In Folgendem ist nun ein vollständiger Analysengang für die Schmelzsoda angegeben, wie er sich aus Obigem ergibt und von uns auch praktisch durchgeführt worden ist.

Analyse der Schmelzsoda.

Man löst 50 g eines gepulverten Durchschnittsmusters durch längeres Schütteln mit etwa 500 ccm kohlensäure- und luftfreiem Wasser von etwa 45° in verschlossenem Literkolben und verdünnt bis zur Marke, also auf 1000 ccm.

1. Unlösliches wird in bekannter Weise wie bei Rohsoda bestimmt.

2. Alkalinität. 20 ccm = 1 g Substanz werden mit Normalsalzsäure und Phenolphthalein auf farblos und dann weiter mit Methylorange auf rosa titriert. (Die ganze Titration muss natürlich in der Kälte geschehen.) Die Anfangs farblose Flüssigkeit, welche noch beim Umschlage des Phenolphthaleins nur ganz schwach gelblich ist, nimmt bei weiterem Säurezusatz eine stärkere Gelbfärbung unter milchiger Schwefelausscheidung an, doch ist der Umschlag der Methylorange-färbung immer noch sehr scharf wahrnehmbar.

3. $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$. 20 ccm = 1 g Substanz werden mit luftfreiem Wasser auf ca. 200 ccm verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung und Stärke rasch auf blau titriert. Um das Na_2S zu finden, wird der in No. 4 gefundene Betrag abgezogen.

4. Na_2SO_3 . Aus 100 ccm Lösung wird mit alkalischer Zinklösung das Schwefelnatrium gefällt, das Ganze auf 250 ccm gebracht und durch ein trockenes Filter filtrirt. Je 50 ccm des Filtrates (= 1 g Substanz) werden mit Essigsäure angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung und Stärke auf blau titriert, wodurch die dem Natriumsulfit entsprechende Jodmenge erhalten wird.

5. Na_2SiO_3 . 20 ccm werden mit Salzsäure zur Trockne eingedampft und die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt. 1 Gewichtstheil $\text{SiO}_2 = 2,033$ Gewichtstheile Na_2SiO_3 . Der Zusatz der Salzsäure geschieht bei möglichster Abhaltung von Luft, um eine ge-

näue Bestimmung des Natriumsulfates aus dem Filtrat zu ermöglichen. (Vermeidung einer Oxydation von H_2S und SO_2 .)

6. Na_2SO_4 wird durch Fällung mit Chlorbaryum in dem salzauren Filtrat von der Kieselsäure bestimmt. Dies fällt nur dann genau aus, wenn beim Ansäuern (Bestimmung 5) eine Oxydation des Sulfids und Sulfits vermieden ist. Auch bei Gegenwart grösserer Mengen von Thiosulfat liefert diese Bestimmung keine genauen Resultate¹⁾, doch hat diese Thatsache für die Analyse der Zellstoffschmelzsoda keine Bedeutung, da in frischer Schmelzsoda kein Thiosulfat vorhanden sein kann.

Was die Berechnung der Bestandtheile anbetrifft, so ist die Ausführung durch Umrechnung in die Gewichtstheile der einzelnen Componenten sehr umständlich und zeitraubend. Viel einfacher ist es, Äquivalente der Normallösungen direct mit einander in Beziehung zu bringen. Am besten wird dies durch die folgende wirklich ausgeführte Analyse und deren Berechnung erkenntlich.

1. Unlösliches.

| | | |
|----|--------------------|---------------------------|
| a) | 10,0039 g Schmelze | gaben 1,0836 g Rückstand. |
| b) | 10,0000 g - | - 1,0805 g - |

Gewicht des Rückstandes nach dem Glühen:

| | |
|----|------------------------------------|
| a) | 1,0000 g, folglich 0,0836 g Kohle. |
| b) | 0,9904 g - 0,0901 g - |

2. Alkalinität in ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl mit Phenolphthalein 49,39; 49,33; im Mittel 49,36 ccm - Methylorange 76,74; 76,74; - - 76,74 -

3. $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$.

| | |
|--------------------------------|--|
| 40,23 ccm $\frac{1}{10}$ N.-J. | Im Mittel 40,25 ccm $\frac{1}{10}$ N.-J. |
| 40,27 - $\frac{1}{10}$ N.-J. | - - 76,74 - |

4. Na_2SO_3 .

| | |
|-------------------------------|---|
| 0,40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-J. | Im Mittel 0,40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-J. |
| 0,40 - $\frac{1}{10}$ N.-J. | - - 76,74 - |

5. Na_2SiO_3 .

| | |
|-------------------------|-------------------------------------|
| 0,0699 g SiO_3 | Im Mittel 0,0700 g SiO_2 . |
| 0,0701 g SiO_2 | - |

6. Na_2SO_4 .

| | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| 0,0536 g BaSO_4 | Im Mittel 0,0535 g BaSO_4 . |
| 0,0534 g BaSO_4 | - - 76,74 - |

Berechnung.

1 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl entspricht 0,0106 g Na_2CO_3 und 0,0080 g NaOH

1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-J. entspricht 0,0039 g Na_2S und 0,0063 g Na_2SO_3 .

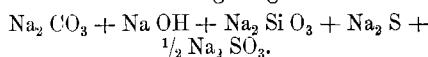
1 g SiO_2 entspricht 2,028 g Na_2SiO_3 .

1 g Na_2SiO_3 - 81,63 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl.

1 g BaSO_4 - 0,6089 g Na_2SO_4 .

¹⁾ Richardson und Aykroyd, Journal of the Society of Chemical Industry 1896, 171. 36th Ann. Rep. on Alkali etc. Works 1899, 47. Dobbin, Journal of the Society of Chemical Industry 1891, 218.

Durch $\frac{1}{5}$ N.-HCl und Methylorange = 76,74 ccm wurden angezeigt:



Durch $\frac{1}{5}$ N.-HCl und Phenolphthalein = 49,36 ccm:

$$\begin{aligned} \text{Na OH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3. \\ [76,74 - 0,10 (\text{für } \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3)] = 49,36 = \\ 27,28 \text{ ccm } \frac{1}{5} \text{ N.-HCl}. \\ 2 \times 27,28 = 54,56 \text{ ccm } \frac{1}{5} \text{ N.-HCl} = \text{Na}_2\text{S} + \\ \text{Na}_2\text{CO}_3. \\ 40,25 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-J.} = \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \\ 40,25 - 0,40 = 39,85 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-J.} = \text{Na}_2\text{S}, \\ 0,40 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-J.} = \text{Na}_2\text{SO}_3. \\ 54,56 - \frac{39,85}{2} = 34,64 \text{ ccm } \frac{1}{5} \text{ N.-HCl} = \text{Na}_2\text{CO}_3. \\ 49,36 - 27,28 = 22,08 \text{ ccm } \frac{1}{5} \text{ N.-HCl} = \text{Na OH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3. \end{aligned}$$

In 1 g Schmelzsoda sind demnach:

| | | | |
|------------------------------------|---|--------------------------|--|
| Na_2CO_3 | = | 34,64 · 0,0106 | = 0,3672 g |
| Na_2SiO_3 | = | 0,0700 · 2,028 | = 0,1420 g |
| (= 11,59 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl) | | | |
| Na OH | = | (22,08 - 11,59) · 0,0008 | = 0,0839 g |
| Na_2S | = | 39,85 · 0,0039 | = 0,1554 g |
| Na_2SO_3 | = | 0,40 · 0,0063 | = 0,0025 g |
| Na_2SO_4 | = | 0,0535 · 0,6089 | = 0,0326 g |
| Unlösliches | = | Rückstand : 10 | = 0,1081 g (davon Kohle = 0,0086 g) |

Wenn wir nun zur Vergleichung dieselbe Schmelzsoda auch nach dem von Kirchner angegebenen Analysengange behandeln, so werden für Natriumcarbonat und Hydroxyd ganz falsche Werthe herauskommen in Folge davon, dass irriger Weise angenommen wird, dass bei dem Zusatze von Chlorbaryum das Silicat sich ganz in das Carbonat verwandelt. Es wurde factisch nach Versetzung von 40 ccm Lösung mit Chlorbaryum von der Hälfte des Filtrats (= 1 g Substanz) beim Titrieren mit Methylorange 35,22 $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure verbraucht, was dem Hydroxyd und Sulfid entsprechen soll. Wir ziehen davon den Betrag ab, der der für Na_2S verbrauchten Jodmenge (39,85 ccm $\frac{1}{10}$ N.-J.) entspricht, nämlich 19,92 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl, was 15,30 ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl für Na OH übrig lässt oder $15,30 \times 0,008 = 0,1224$ g Na OH in 1 g Schmelze bedeutet. Das Natriumcarbonat berechnet sich, indem man von dem Methylorangetiter (76,74) abzieht

| | |
|---|-------|
| 1. den dem Na_2S und Na OH entsprechenden Betrag | 35,22 |
| 2. den der SiO_2 entsprechenden Betrag (s. oben) | 11,59 |
| 3. den (von Kirchner nicht berücksichtigten) dem Na_2SO_3 entsprechenden Betrag | 0,10 |
| | 46,91 |

Dies lässt übrig $76,74 - 46,91 = 29,83$ ccm, zu multipliciren mit $0,0106 = 0,3162$ g Na_2CO_3 in 1 g Schmelzsoda.

Hier nach würde nach Kirchner's Methode die Zusammensetzung der Schmelzsoda die in der folgenden Übersicht mit der wirklichen Zusammensetzung verglichene sein:

| | Richtige Methode Proc. | Kirchner's Methode Proc. |
|---------------------------|------------------------|--------------------------|
| Na_2CO_3 | 36,72 | 31,76 |
| Na_2SiO_3 | 14,20 | 14,20 |
| Na OH | 8,39 | 12,24 |
| Na_2S | 15,54 | 15,54 |
| Na_2SO_3 | 0,25 | 0,25 |
| Na_2SO_4 | 3,26 | 3,26 |
| Unlösliches | 10,82 | 10,82 |

Ein Blick auf diese Zusammenstellung zeigt, zu was für falschen Schlüssen die von Kirchner vorgeschriebene Methode führen muss.

Schlussfolgerungen.

Eine Natriumsilicatlösung wird durch Chlorbaryum nicht glatt nach der Reaction $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Ba Cl}_2 = 2 \text{Na Cl} + \text{Ba SiO}_3$ zerstzt; die in Baryumsilicat übergeföhrte Menge beträgt nicht über 60 Proc. Die Methode der Trennung des Natriumcarbonates von Ätznatron durch Chlorbaryum, unter der Annahme, dass sich das Silicat hierbei wie das Carbonat verhalte, ist daher bei Anwesenheit grösserer Mengen von Alkalasilicat unbrauchbar, während bei sehr geringen Mengen von Silicat, wie sie z. B. bei der Rohsoda, des Leblancverfahrens vorkommen, kein merklicher Fehler entsteht.

Für die Schmelzsoda des Sulfat-Zellstoffverfahrens, welche grössere Mengen von Silicat neben Carbonat, Hydrat, Sulfid, Sulfit und Sulfat enthält, ist daher diese Methode ebenfalls nicht brauchbar.

Für die titrimetrische Untersuchung von Natriummetasilicat (Na_2SiO_3) mittels Normalsalzsäure und Phenolphthalein und Methylorange als Indicatoren gilt Folgendes:

Reines Natriumsilicat liefert mit Phenolphthalein ungenaue, dagegen mit Methylorange genaue Resultate, d. h. der Umschlag tritt hier genau nach Umwandlung alles Natrons in Chlornatrium ein.

Eine Mischung von Silicat und Carbonat zeigt die gleiche Erscheinung¹⁾.

Eine Mischung von Silicat und Hydroxyd oder Silicat, Hydroxyd und Carbonat liefert sowohl mit Phenolphthalein als auch mit Methylorange genaue Resultate. Der Um-

¹⁾ Bei sehr wenig Silicat und sehr viel Carbonat wird natürlich durch das aus dem letzteren entstehende Na Cl die Titrirung ebenso beeinflusst, wie bei Anwesenheit von Na OH oder freiem Na Cl , doch hat dieser Fall für die Praxis keine Bedeutung.

schlag des Phenolphthaleins tritt ein, wenn alles Hydroxyd und Silicat neutralisiert und das Carbonat in Bicarbonat umgewandelt ist; bei Methylorange geschieht der Umschlag nach der Neutralisation des gesamten Alkalies.

Eine Mischung von Silicat und Sulfid oder Silicat, Sulfid und Carbonat ist nicht mit Phenolphthalein, wohl aber genau mit Methylorange titrbar.

Eine Mischung von Silicat, Sulfid, Carbonat und Hydroxyd liefert mit Phenolphthalein Resultate, die mit den theoretisch verlangten bis auf $\frac{1}{10}$ ccm $\frac{1}{5}$ N.-HCl übereinstimmen. Der Umschlag in farblos tritt ein, wenn Na_2SiO_3 und NaOH vollständig neutralisiert und Na_2CO_3 und Na_2S in NaHCO_3 resp. NaHS übergegangen ist. Der Umschlag des Methylorange tritt genau ein, wenn alles Alkali neutralisiert worden ist.

Diese Thatsachen finden ihre Anwendung in dem Analysengange der Zellstoff-Schmelzsoda, wie er im Obigen beschrieben ist.

Dieselbe Wirkung auf die Titration des Silicates wie das Ätznatron, aus dem bei der Titirung Chlornatrium entsteht, besitzt auch das Chlornatrium, wenn es von vornherein zugesetzt wird. Die bei der Titration von Natriumsilicat auftretende Ungenauigkeit beruht auf dem Verhalten der Kieselsäure. Eine Alkalisilicatlösung ist hydrolytisch gespalten in Alkalihydrat und colloïdale Kieselsäure, welche letztere als Säure auf Phenolphthalein wirkt. Bei Gegenwart einer genügenden Menge Chlornatrium wird die Kieselsäure ausgesalzen, d. h. in eine Form übergeführt, in welcher sie nicht mehr als Säure auf Phenolphthalein wirkt.

Die Ungenauigkeit der Titration von Natriumcarbonat mit Phenolphthalein wird erhöht durch eine zu starke Concentration der Lösung. Das Natriumcarbonat kann jedoch mit einer für technische Analysen ausreichenden Genauigkeit mittels Phenolphthalein titriert werden, wenn gleichzeitig eine genügende Menge von Chlornatrium oder aber von Ätznatron, aus dem ja beim Titiren zunächst NaCl entsteht, vorhanden ist, und zwar dann, wenn auf 1 Mol. Na_2CO_3 mindestens 1,75 Mol. NaCl kommt, vorausgesetzt, dass die Concentration höchstens 1 Gramm-Molekel der Natriumsalze (alles als Chlornatrium berechnet) im Liter ist. Bei dieser Concentration ist das Natriumchlorid ohne Einwirkung auf die Bestimmung des Schwefelnatriums durch Titration mit Salzsäure und Phenolphthalein und Methylorange als Indicatoren.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Ein Vorschlag zur Umgestaltung und Vereinfachung der Phosphatanalyse.

Von Max Passon.

Bei den meisten der jetzt üblichen Analysirmethoden kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, dass dieselben mehr oder minder einer gewissen Willkürlichkeit nicht entbehren, deren Grund darin zu suchen ist, dass man sich daran gewöhnt hat, zur Einwaage immer ganze Gramme, ein Vielfaches derselben, und in wenigen Fällen auch einfache Bruchtheile derselben zu nehmen. Ich will des Beispiels halber nur auf die Phosphatanalyse, wie sie in Düngerfabriken, landwirthschaftlichen Versuchsstationen und Handelslaboratorien üblich ist, näher eingehen.

Da ist die Vorschrift bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure, man wäge 20 g Superphosphat in eine 1 Liter-schüttelflasche u. s. w.; bei der Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Thomas-schlacken, man wäge 10 g Thomasmehl, bei Knochenmehlen und Rohphosphaten 5 g Substanz in einen $\frac{1}{2}$ Literkochkolben u. s. w.; bei der Bestimmung der citronensäure-löslichen Phosphorsäure, man wäge 5 g in eine $\frac{1}{2}$ Liter-schüttelflasche und schüttele mit 2 proc. Citronensäurelösung aus, u. s. w.

Die Folge dieser Vorschriften ist, dass man die in Milligrammen gefundene Menge pyrophosphorsaurer Magnesia mit dem Factor 0,64 oder 1,28 multipliciren muss, je nach der zur Bestimmung angewandten Menge, um die Procentualzahl zu erhalten, oder dass man, was bequemer ist, aus Tabellen die Procentualzahl heraussucht, wobei man bald den in der Tabelle stehenden Werth entweder direct nimmt oder erst denselben noch mit einer einfachen Zahl multipliciren oder dividiren muss.

Es scheint mir erheblich einfacher zu sein, wenn man den Factor für die Procentualzahl der Phosphorsäure, nicht bei der Schlusswägung zur Anwendung bringt, sondern ihn in die Einwaage hinein verlegt, wobei dann jedes gefundene Milligram pyrophosphorsaurer Magnesia = 0,1 Proc. Phosphorsäure bedeutet, man braucht dann nur hinter die zweite Decimale der gefundenen Zahl ein Komma zu setzen, dann zeigt die Waage direct den Prozentgehalt des untersuchten Düngemittels an.

Die Vorschrift für die Superphosphatanalyse erfährt dann nur die einfache Änderung, dass man anstatt 20 g 12,8 g zur Einwaage nimmt.