

Bromationen bei Gegenwart von Halogenionen und Wasserstoffionen, je nach der Konzentration der letzteren verschieden rasch und vollständig reduziert werden, wird das Ion  $\text{ClO}_3^-$  unter gleichen Umständen überhaupt nicht reduziert. Erst bei Zusatz von konz. Salzsäure, welche nach unserer Annahme die Chlorsäure in ihrer Dissoziation stark zurückdrängt, tritt die Reduktion ein und verläuft bei großem Überschusse an konz. Salzsäure, also im Falle die Chlorsäure zum großen Teile im undissoziierten Zustande vorhanden ist, momentan und vollständig. Es ist also nach unserer Annahme die undissoziierte Chlorsäure, welche durch die Halogenide reduziert wird. Eine nähere Begründung dieser Anschauung an der Hand weiterer experimenteller Daten, sowie einige Folgerungen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit bei diesem Reduktionsvorgange sollen an anderer Stelle erörtert werden<sup>1</sup>. Diese von uns in Aussicht genommene nähere Begründung unserer Ansicht hat nun Davidson durch seine Untersuchung erbracht. Auf einige Details der Arbeit von Davidson und einige seiner Schlußfolgerungen, hinsichtlich welcher ich teilweise etwas abweichender Meinung bin, dürfte ich gelegentlich noch zurückkommen.

Zweck der vorstehenden Ausführungen ist, die Priorität für mich und meine Mitarbeiter hinsichtlich folgender Punkte zu wahren: Wir haben zuerst gezeigt,

1. daß man bei gewöhnlicher Temperatur Chlorat durch überschüssige konz. Salzsäure bei Gegenwart von Kaliumjodid bzw. -bromid vollständig reduzieren kann;

2. daß bei der Einwirkung von konz. Salzsäure auf Kaliumchlorat und Jodkalium unter gewöhnlichen Umständen eine Nebenreaktion stattfindet, welche den quantitativen Verlauf der Reaktion verhindert;

3. daß man eine quantitative Reduktion des Chlorats bei gewöhnlicher Temperatur erzielt, wenn man neben konz. Salzsäure Bromid zusetzt, nach erfolgter Reduktion und entsprechender Verdünnung Jodkalium zufügt und das freigewordene Jod mit Thiosulfat bestimmt.

4. daß sich auf diese Reaktion eine sehr genaue, rasch ausführbare und bequeme Methode zur Bestimmung des Chlorats, speziell auch für die Zwecke der Technik gründen läßt, welche gestattet, das Chlorat sowohl in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen bei der Darstellung des Kaliumchlorats als auch neben Hypochlorit in den elektrolytischen Bleichlaugen zu bestimmen, und welche andererseits es ermöglicht, das Chlorat als Ur-titersubstanz für die Jodometrie zu verwenden. — Endlich haben

5. ich und Margosches zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß die Reaktion zwischen Chlorat und Salzsäure und dem zugesetzten Halogenide in der Weise verläuft, daß durch die zugesetzte konz. Salzsäure die Dissoziation der Chlorsäure zurückgedrängt wird, und daß die gebildete, undissoziierte Chlorsäure dann erst Reduktion erfährt.

## Zur Frage der Einstellung von Normalsäuren für Maßanalyse.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. den 8.7. 1905.)

In meinen „Beiträgen zur chemisch-technischen Analyse“ (diese Z. 1904, Heft 7, 8 u. 9) hatte ich mich auch mit dem von S. P. L. Sörensen als Ursubstanz für Maßanalyse vorgeschlagenen Natriumoxalat beschäftigt. Man muß ganz gewiß Herrn Sörensen für seine diesbezüglichen Veröffentlichungen (Z. anal. Chem. **36**, 639; **42**, 333 u. 512) sehr dankbar sein. Das nach seiner Vorschrift mit Alkohol gefällte und bei 240° getrocknete Salz, wie es von Kahlbau als „Natriumoxalat nach Sörensen“ verkauft wird, ist in der Tat vollkommen rein, so gut wie wasserfrei und praktisch kaum hygroskopisch<sup>1</sup>). Von alledem kann man sich auch durch die von Sörensen (a. a. O. **42**, 512) beschriebenen Reaktionen leicht selbst überzeugen und ist somit nicht darauf angewiesen, sich auf die Reinheitsgarantie der Fabrik verlassen zu müssen, eine Forderung, die man für eine Ursubstanz unbedingt aufstellen muß, wenn auch viele Chemiker sich mit jener Garantie begnügen werden.

Das Natriumoxalat hat den großen Vorzug, sowohl für die Oxydometrie, wie auch für die Alkalimetrie als Urmaß zu dienen. Was die erstere betrifft, so habe ich mich schon (a. a. O. S. 269 u. 270) darüber ausgesprochen, daß dieses Salz für die Einstellung von Permanganatlösungen durchaus zuverlässige Resultate gibt, deren Genauigkeit man jedenfalls auf  $\frac{1}{2000}$  schätzen kann. Nach längerem Gebrauche, sowohl für mich selbst wie auch in meinem Unterrichtslaboratorium, stehe ich nicht an, zu erklären, daß für den letzterwähnten Zweck das „Natriumoxalat nach Sörensen“ nicht nur dem metallischen Eisen in jeder Form, sowie auch der Oxalsäure und dem Kaliumtetroxalat weit vorzuziehen ist, sondern daß es auch bequemer und infolge der einfachen und direkten Art seiner Anwendung sicherer funktioniert, als die von mir selbst anderweitig durchgeführten Einstellungsmethoden für Permanganat, die zwar ebenfalls genaue Resultate ergeben, aber größere Übung erfordern und außerdem umständlicher in der Anwendung sind. Ich habe daher schon seit  $1\frac{1}{2}$  Jahren für den Unterricht und für meinen eigenen Gebrauch zur Einstellung von Permanganat ausschließlich die Methode von Sörensen eingeführt. Hier wird diese, jetzt schon als vollkommen feststehend anzunehmende Verwendungsart des Natriumoxalats überhaupt nicht mehr diskutiert werden.

Was die zweite Verwendung des Natriumoxalats, nämlich diejenige zur Einstellung von Normalsäuren für Alkalimetrie betrifft, so hatte ich a. a. O. das nach Sörensens Vorschrift hergestellte Präparat auch für diesen Zweck als eine Ursubstanz von zuverlässigem Werte erklärt, welche bei einiger Übung und bei Einhaltung ge-

<sup>1</sup>) Dies letztere ist allerdings, wie wir unten sehen werden, keineswegs so absolut der Fall, wie es Sörensen hinstellt.

wisser Vorsichtsmaßregeln bei seiner Umwandlung in Natriumcarbonat richtige Ergebnisse liefere und allen anderen mir bekannten Ursubstanzen, mit Ausnahme der Soda, vorzuziehen sei. Die Abweichung des Wirkungswertes zwischen diesen beiden Substanzen betrage nur 0,1%. Nur empfehl ich, die geglühte Masse nicht, wie Sörensen es tut, mit Phenolphthalein, sondern mit Methylorange zurückzutitrieren, um das lange Kochen usw. zu ersparen. Insbesondere eigne sich Sörensens Substanz als vorzügliche Kontrolle der Einstellung mit Soda (a. a. O. S. 231).

Ich hätte auch an jener Stelle noch hinzufügen können, was aber nach meinen damaligen Ausführungen über Indikatoren (a. a. O. S. 201), sowie nach dem übereinstimmenden Urteil aller Fachmänner selbstverständlich ist, daß man unter allen Umständen die Einstellung der Normalsäure mit demselben Indikator vornehmen müsse, den man später in der Praxis verwenden wolle.

Vor kurzem ist nun eine Abhandlung von S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen erschienen (Z. anal. Chem. 44, 156) unter dem Titel: „Über die Anwendung von Natriumcarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanzen in der Acidimetrie“, die mich veranlaßt, ebenfalls auf diesen Gegenstand zurückzukommen, was um so nötiger ist, als die Genannten von meiner oben erwähnten Abhandlung ausgehen und einige Ausstellungen daran machen, deren Berechtigung auch von meiner Seite untersucht werden mußte, obwohl die von beiden Seiten erhaltenen Ergebnisse und die darauf begründeten Schlüsse nur in unbedeutendem Maße voneinander abweichen, und die Endfolgerung die gleiche bleibt, nämlich daß als Ursubstanzen für Acidimetrie das Natriumcarbonat und das Natriumoxalat praktisch gleich gute Dienste leisten.

Die Differenzpunkte zwischen uns sind folgende:

1. Ist es nötig, wie ich behauptet hatte, das Natriumoxalat höchst vorsichtig zu erhitzen, oder kann man das in beliebiger Art tun, vorausgesetzt, daß man die Einwirkung des im Leuchtgas enthaltenen Schwefels vermeidet; und kann man letzteres nur durch Anwendung von Spiritus (Berzelius)lampen oder auch durch richtige Anwendungsart des Leuchtgases erreichen?

2. Soll man die geglühte Substanz mit Phenolphthalein oder mit Methylorange titrieren?

3. Ist die nach meiner Vorschrift dargestellte wasserfreie Soda rein von Ätznatron, Wasser und Sulfat, oder entsteht durch Vorhandensein dieser Verunreinigungen ein (allerdings auch nach Sörensen und Andersen sehr kleiner und praktisch zu vernachlässigender) Fehler?

Auf einige weniger bedeutende Differenzpunkte, die zur Entscheidung der vorliegenden Fragen durchaus nicht beitragen, gehe ich nichts ein, um diese Abhandlung nicht zu sehr auszudehnen.

#### I. Art der Erhitzung des Natriumoxalats.

Wie ich schon früher anerkannt hatte, ist das Natriumoxalat, wie es nach Sörensens Vorschrift von Kahlbaum geliefert wird, vollkommen rein und kann ohne weiteres als Aus-

gangsmaterial angewendet werden, da es nur unwesentliche Spuren von Feuchtigkeit enthält, die man bei Wasserbadtemperatur noch entfernen kann. Eine Meinungsverschiedenheit tritt erst darin ein, daß in meiner früheren Mitteilung (S. 230) gesagt war, man bekomme nur bei genauer Einhaltung der dort beschriebenen Vorsichtsmaßregeln bei der Umwandlung des Oxalats in Carbonat ganz genaue Resultate. Higgins (J. Soc. Chem. Ind. 1900, 959) gibt ebenfalls an, daß die Zersetzung des Oxalats nur schwierig ohne Verluste auszuführen sei<sup>2)</sup>, während Sörensen und Andersen behaupten, daß man bei ganz beliebiger Art der Erhitzung die gleichen Werte erziele, unter der Voraussetzung, daß man nur mit der Berzeliuslampe arbeite und die Verwendung von Leuchtgas ausschließe. Sie führen den kleinen Fehler der von mir früher mit Natriumoxalat erhaltenen Resultate (0,1%) darauf zurück, daß ich vermutlich mit Leuchtgas erhitzt habe. Das ist nun allerdings richtig; ich habe in der Tat früher nur mit dem Bunsenbrenner gearbeitet, mußte mich aber dazu berechtigt halten, da Sörensen in seiner Vorschrift von 1903 (a. a. O. S. 436) sagt: „Als Wärmequelle kann gewöhnlich eine kleine Leuchtgasflamme dienen“, wenn er auch gleich daneben von der Berzeliusspirituslampe spricht, die er erst in seiner neuen Mitteilung von 1905 (mit Andersen) unbedingt vorschreibt. Die meisten Laboratorien besitzen wohl heutzutage gar keine Berzeliuslampen, müßten sie also für diesen Zweck besonders anschaffen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt, bei denen, wie bei allen übrigen hier zu beschreibenden, Herr Dr. Hans Großmann die Wägungen, Titrationen usw. in meinem Privatlaboratorium, größtenteils unter meinen Augen, ausführte; die Ablesungen und Farbumschläge wurden in einer großen Anzahl von Fällen von uns beiden beobachtet, ohne daß einer den anderen durch Suggestion beeinflusste. Bei allen Versuchen wurde, wo dies nicht ausdrücklich bemerkt ist, genau nach Sörensens Vorschriften gearbeitet, ausschließlich in Gefäßen von Jenaer Glas (bei Phenolphthalein in Form von Erlenmeyerkolben), mit sorgfältig geeichten Büretten unter Anwendung der Göckelschen Visierblende. Die verwendete Säure war  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure, wie sie bei allen meinen Arbeiten zur Verwendung kommt, und womit man, bei schärferem Umschlage des Indikators, natürlich genau ebenso weit wie mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure kommt, wenn man doppelt soviel Substanz nimmt, was ja nur von Vorteil ist.

Selbstverständlich wurde jedesmal die Temperatur der Maßflüssigkeit beobachtet und mittels der bekannten Tabellen auf 15° zurückgeführt. Die im folgenden angegebenen Zahlen sind immer schon für Bürettenfehler und Temperatur korrigiert.

Die Lösungen der Indikatoren hatten folgende Stärke: Phenolphthalein 0,5 g in 50 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol; verwendet je 10 Tropfen.

<sup>2)</sup> Auch Sebelien, der sonst ganz auf Sörensens Seite steht (s. u.), hatte anfangs mit der Zersetzung des Oxalats Schwierigkeiten, bis er sich darauf eingeübt hatte.

Methylorange 0,05 g in 100 ccm Wasser; verwendet je 1 Tropfen (also  $\frac{1}{100}$  des Gewichtes von Phenolphthalein).

Wasser zur Auflösung der Titersubstanz: je 100 ccm.

Der mit Natriumoxalat beschickte Tiegel wurde immer zuerst im bedeckten Zustande eine Viertelstunde mit einer sehr kleinen Flamme erhitzt und hierauf die Flamme verstärkt, bis die Substanz zum Schmelzen kam. Die Auflösung der Schmelze durch in schwachen Überschuß angewendete  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure geschah genau wie von Sørensen angegeben.

Bei den mit Phenolphthalein ausgeführten Titrationen wurde für alle Zwecke (auch zum Spülen) nur frisch ausgekochtes, bei Luftabschluß erkaltetes Wasser verwendet; die leeren Gefäße wurden längere Zeit mit durch verdünnte Schwefelsäure, Natronlauge und Natronkalk gereinigter Luft ausgepült, dann die Flüssigkeit eingegossen und während des Erkaltes und der Titrationen stets derselbe reine Luftstrom durchgeleitet. Das alles ist auch unbedingt nötig, wenn man mit Phenolphthalein irgend genaue Resultate erlangen will, wird aber im Laboratorium des technischen Chemikers und auch dem des Handelsanalytikers als eine recht lästige Komplikation befunden werden.

Bei den folgenden Angaben bedeutet die erste Spalte immer die abgewogene Menge Substanz (Oxalat oder Soda); die zweite die dafür verbrauchten ccm Salzsäure, unter Abzug der für Rücktitrierung verwendeten  $\frac{1}{5}$ -n. Lauge, die dritte die Zahl ccm wirklicher  $\frac{1}{5}$ -n. Säure, welche man der Theorie nach hätte brauchen müssen (1 g Natriumoxalat = 74,57 ccm wirklicher Fünftelnormalsäure<sup>3)</sup>); die letzte Spalte zeigt dann den Faktor oder Koeffizienten, mit dem man die Zahlen der zweiten Spalte multiplizieren muß, um diejenigen der dritten zu erhalten, also um die verbrauchten ccm der angewendeten Säure in solche von ganz richtiger  $\frac{1}{5}$ -n. Säure umzuwandeln.

Bei der Ausführung der Rechnungen, die mit Hilfe von fünfstelligen Logarithmen geschah, wurden natürlich die Logarithmen der 3. Spalte durch Addition derjenigen der 1. Spalte und des Logarithmus von 74,57 (als der Zahl von ccm von  $\frac{1}{5}$ -n. Säure, die genau 1 g Oxalat entspricht) = 87 256 erhalten; hiervon wurde dann direkt der Logarithmus der 2. Spalte abgezogen, um zu der 4. Spalte zu gelangen.

Diese Zahlen weichen zuweilen um eine Einheit in der letzten Stelle von der durch Verwendung der Numeri errechneten, weniger genauen, ab, was ich hier für diejenigen erwähne, welche meine Zahlen nachrechnen wollen.

Bei diesen Versuchen wurde in jeder Beziehung nach den Vorschriften von Sørensen, also unter Anwendung von Phenolphthalein, gearbeitet und als Endpunkt die erste schwache Rötung genommen.

<sup>3)</sup> Diese Zahl 74,57 berechnet sich aus den neuesten Atomgewichten der Internationalen Atomgewichtskommission. Sørensen und ich selbst hatten früher mit der Zahl 74,55 gerechnet.

#### a) Erhitzung durch Leuchtgas, Tiegel direkt im Dreieck hängend.

| 1           | 2                           | 3  | 4      |
|-------------|-----------------------------|--|--------|
| Oxalat<br>g | ccm Salzsäure<br>verbraucht | ccm wirkliche<br>$\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure<br>erforderlich | Faktor |
| 0,6498      | 48,28                       | 48,46  | 1,0036 |
| 0,5770      | 42,88                       | 43,03  | 1,0035 |
| 0,5930      | 44,02                       | 44,22  | 1,0046 |

Mittel 1,0039

#### b) Erhitzung durch Leuchtgas, Tiegel in das Loch einer Asbestplatte eingesetzt.

| 1           | 2                           | 3  | 4      |
|-------------|-----------------------------|--|--------|
| Oxalat<br>g | ccm Salzsäure<br>verbraucht | ccm wirkliche<br>$\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure<br>erforderlich | Faktor |
| 0,6268      | 46,61                       | 46,74  | 1,0028 |
| 0,6063      | 45,06                       | 45,21  | 1,0034 |

Mittel 1,0031

#### c) Erhitzung durch Spiritus.

| 1           | 2                           | 3  | 4      |
|-------------|-----------------------------|--|--------|
| Oxalat<br>g | ccm Salzsäure<br>verbraucht | ccm wirkliche<br>$\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure<br>erforderlich | Faktor |
| 0,5598      | 41,61                       | 41,74  | 1,0032 |
| 0,4747      | 35,28                       | 35,40  | 1,0034 |

Mittel 1,0033

Schluß: Die Erhitzung mit Spiritus gibt so gut wie genau dasselbe Resultat, wie diejenige mit Leuchtgas bei Einhängen des Tiegels in eine gelochte Asbestplatte, wodurch die Flammengase seitlich abgeleitet werden, was ich ja seit Jahren für alle analogen Fälle empfohlen habe, bei denen eine Verunreinigung durch den Schwefel des Leuchtgases zu befürchten ist (vgl. z. B. mein „Taschenbuch für Sodaindustrie usw., 3. Aufl. 1900, S. 127 unten; „Technisch-Chemische Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., I, S. 368; 5. Aufl. I. S. 429). Daß der Koeffizient der Säure bei dieser Art der Erhitzung durch Leuchtgas sogar noch um eine Kleinigkeit (0,02%) niedriger als beim Erhitzen durch Spiritus ausgefallen ist, beruht natürlich nur auf einem Zufall; diese kleine Abweichung liegt jenseits der in solchen Fällen erreichbaren Genauigkeitsgrenzen.

Die Erhitzung bei offener Leuchtgasflamme gibt allerdings eine etwas größere und für ganz genaue Arbeit nicht mehr zu vernachlässigende Erhöhung des Säurekoeffizienten, durch Bildung einer kleinen Menge von Natriumsulfat, nämlich 0,06% gegenüber dem Spiritus und 0,08% gegenüber dem Leuchtgas mit Asbestplatte. Da außerdem die Einzelresultate hierbei in etwas weiteren Grenzen schwanken, nämlich um 0,10% zwischen Maximum und Minimum, so ist gegenüber der offenen Leuchtgasflamme die Vorschrift von Sørensen und Andersen, wonach man das Oxalat mit Spiritus erhitzen soll, durchaus berechtigt; doch bietet diese letztere keinen Vorteil gegenüber dem Erhitzen mit Leuchtgas in der gelochten Asbestplatte, und man kann dementsprechend bei Anwendung der letzteren mit aller Ruhe mit Leuchtgas arbeiten.

Die Erhitzung wird im übrigen am besten in der oben beschriebenen Art, also erst langsam (um Spritzen zu vermeiden) und dann bis zum Schmelzen vorgenommen.

## 2. Wahl des Indikators.

In meiner Veröffentlichung von 1904 (diese Z. 17, 231) hatte ich bemerkt, daß Sørensen

sein Natriumoxalatverfahren unnötig dadurch kompliziere, daß er die Substanz nach dem Glühen mit Phenolphthalein statt mit Methylorange titriere. Ich hatte statt dessen empfohlen, mit Methylorange zu arbeiten, was das lange Kochen mit allen seinen Übelständen und eine zweite Normalflüssigkeit erspare und das Verfahren erheblich abkürze.

Hiergegen wenden sich nun Sörensen und Andersen mit der Äußerung, daß sie Phenolphthalein vorzögen, weil dieses als Indikator das Methylorange „weit“ übertreffe. Nach ihren eigenen Beschreibungen, die mit meiner Erfahrung durchaus stimmen, fällt dieser Einwand bei meiner Arbeitsweise mit Methylorange dahin. Allerdings braucht man, wie sie ja selbst angeben, bei Phenolphthalein zum Übergang von farblos auf schwach rosa nur einen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Natron, bei Methylorange selbst bei einiger Übung aber zwei Tropfen<sup>4)</sup>, um den Übergang von Gelb auf die Mischfarbe (Normalfarbe, s. o.) bei 100—200 ccm Flüssigkeit deutlich zu machen. Aber gerade deshalb habe ich ja immer empfohlen, gar nicht mit Zehntelnormalsäure und desgleichen Natron, sondern mit Fünftelnormalflüssigkeiten zu arbeiten, wobei man nur einen Tropfen zum Umschlag braucht; dies geht in allen mir vor Augen stehenden Fällen ohne weiteres an und erfordert nur die Anwendung von entsprechend größeren Gewichtsmengen oder Volumen der ersten Substanz, wodurch man ja gerade den Wäge- bzw. Maßfehler vermindert.

Daß an und für sich der Farbenwechsel bei Phenolphthalein deutlicher und schon für jeden Anfänger sofort kenntlich ist, während Methylorange immerhin ein wenig (nach den Umständen  $\frac{1}{2}$  Stunde oder bei Anfängern höchstens 1—2 Tage) Übung erheischt, habe ich a. a. O. S. 199 selbst gesagt, aber die vielen Nachteile hervorgehoben, die dem gegenüberstehen, und die wesentlich durch die große Empfindlichkeit des Phenolphthaleins gegen die schwächsten Säuren entstehen.

Für die Titration aller Basen und diejenige der starken Mineralsäuren habe ich deshalb stets Methylorange als weit vorzuziehen erklärt, weil man dabei aller Komplikationen durch die Gegenwart von Kohlensäure überhoben ist und außerordentlich viel Zeit spart.

Wie sehr das ins Gewicht fällt, wird jeder bestätigen müssen, der daran denkt, wie oft die durch Säure wegegenommene Rötung des Phenolphthaleins bei längerem Kochen zurückkehrt, indem jedesmal erst die letzten Spuren von Kohlensäure ausgetrieben werden müssen. Leider kommen dabei sehr häufig geradezu Fehler in die Arbeit, sei es durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase, oder durch Verspritzen von Tröpfchen beim Kochen in Schalen, oder durch Erwärmung des Büretteninhaltes beim Titrieren, oder durch Kohlensäuregehalt des Wassers oder der Normalflüssigkeiten<sup>5)</sup>, oder durch An-

ziehung von Luftkohlensäure während der Arbeit. Schon die letztere, welche fast immer vernachlässigt wird, verursacht ganz merkliche Fehler, und die anderen erwähnten Umstände tun dies oft genug selbst bei Geübten, geschweige denn bei schneller Arbeit in der gewöhnlichen Praxis. Gerade die Beschreibung der in der Tat ganz einwurfsfreien Versuche von Sörensen und Andersen beweist am allerbesten, was alles für Kautelen bei den Arbeiten mit Phenolphthalein erforderlich sind, um alle Fehler zu vermeiden, und was für ein Zeitverlust dadurch entsteht. Man kann ruhig sagen, daß das Titrieren damit mindestens zehnmal so viel Zeit braucht wie mit Methylorange, meist aber noch weit mehr.

Nun wollen allerdings Sörensen und Andersen den großen Vorzug des letzteren, die Unempfindlichkeit gegen Kohlensäure, nur für „gewöhnliche Analysen“ gelten lassen, nicht aber für ganz genaue Arbeit, wobei sie sich nicht nur auf Küsters bekannte Untersuchung (Z. anorg. Chem. 13, 127), sondern auch auf eigene Versuche berufen, wonach bei Methylorange in kohlensäurefreien Flüssigkeiten zu wenig, in kohlensäurereichen zu viel Säure gegenüber dem durch Phenolphthalein angezeigten „wirklichen“ Neutralisationspunkte verbraucht werde. Natürlich gebe es zwischen diesen Grenzpunkten eine Konzentration der Kohlensäure, die dem richtigen Neutralisationspunkt entspreche; dies könne man aber in der Praxis unmöglich immer erreichen. Sie vermögen nicht einzusehen, wie man anders als durch Titrierung in mit Kohlensäure gesättigter Lösung und Vergleichung mit der von Küster vorgeschlagenen „Normalfärbung“ zum Ziele kommen könne.

Dazu ist nun folgendes zu bemerken. Wenn man sich nicht, wie es Sörensen und Andersen tun, die Arbeit unnötigerweise durch Anwendung von  $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen erschwert, sondern mit  $\frac{1}{5}$ -n. Lösungen arbeitet, so verschwinden die von ihnen gerügten Schwierigkeiten bei der Anwendung von Methylorange vollständig. Für den noch nicht daran Gewöhnten ist es für den Anfang rätlich, sich in verschlossenen Kölbchen drei Normalfarben herzustellen, nämlich 1. 100 ccm ausgekochtes Wasser, 1 Tropfen Lösung des Indikators (0,05 in 100 ccm); die Farbe ist gelb. 2. Dieselbe Flüssigkeit, nachdem man etwa zwei Minuten lang einen langsamen Strom Kohlensäure durchgeleitet hat; die Farbe ist jetzt die von mir vorgeschriebene Mischfarbe oder Übergangsfarbe = Küsters „Normalfärbung“, d. h. bräunlich; andere nennen es orange, was aber nur bei zu großer Konzentration des Indikators paßt. 3. Dieselbe Flüssigkeit nach Zusatz von einem kleinen Tropfen (nicht über 0,02 ccm)  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure. Die Farbe ist jetzt deutlich, wenn auch schwach rosa. Man braucht dann beim wirklichen Titrieren bei 100—150 ccm Flüssigkeit nur einen Tropfen  $\frac{1}{5}$ -n. Säure, um von Nr. 1 auf Nr. 2, und ebenfalls einen Tropfen  $\frac{1}{5}$ -n., um von Nr. 2 auf Nr. 3 zu kommen. Den Endpunkt nimmt man bei Nr. 2, man geht immer beim Titrieren von Alkalien auf Nr. 3, oder beim Titrieren von Säuren auf Nr. 1, um sich zu überzeugen, ob dies wirklich nur einen Tropfen der  $\frac{1}{5}$ -n. Lösung

<sup>4)</sup> Bei größerer Übung und guter Beleuchtung kann man auch mit  $\frac{1}{10}$ -n. Flüssigkeiten den Umschlag der Methylorangefärbung auf einen Tropfen genau wahrnehmen.

<sup>5)</sup> Schon der Kohlensäuregehalt der Normalsalzsäure kann unter Umständen ganz merkliche Fehler herbeiführen, wie ich in einem anderen Falle gefunden habe.

braucht, und ob mithin die Ablesung bei Nr. 2 richtig gewesen ist<sup>6)</sup>.

Zuzugeben ist, daß auch dann noch die Zahlen für verschiedene Indikatoren nicht identisch ausfallen, wie es Sörensen und Andersen von neuem beweisen. Sie führen ja aber meinen eigenen Ausspruch an, wonach ich bestimmt verlange, daß man eine für einen Indikator eingestellte Normallösung nicht ohne weiteres mit einem anderen verwenden dürfe. Sie sehen darin einen Widerspruch gegenüber einigen früheren von mir mitgeteilten Versuchen aus meinem Laboratorium, die „ungefähr“ denselben Koeffizienten für eine Natronlauge bei Anwendung von Phenolphthalein (mit Wegkochen der  $\text{CO}_2$ ) oder bei der von Methylorange ergaben. Das „ungefähr“ zeigt ja aber schon, daß eben doch ein Unterschied vorhanden war, und sie übersehen, daß ich jene Forderung der Anwendung immer desselben Indikators nicht wie sie meinen, erst 1904, sondern schon 1900 aufgestellt habe, und zwar in meinem damals verfaßten, aber erst 1903 (diese Z. 1903, 145 ff.) deutsch veröffentlichten Berichte der Indikatorenkommission des IV. (Pariser) Kongresses für angewandte Chemie.

Man darf eben nicht übersehen, daß die verschiedenen Indikatoren ziemlich verschiedene Konzentrationen von Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen anzeigen, wie dies namentlich in einer ganzen Reihe von Arbeiten nachgewiesen ist, die im Laufe des Jahres 1904 in der Zeitschrift für Elektrochemie erschienen sind (Friedenthal, S. 113, Salesky, S. 204; Fels, S. 208; Salm, S. 341; Scholtz, S. 549). Phenolphthalein zeigt durch Beginn der Rötung die möglichste Zurückdrängung der Wasserstoffionen. Methylorange dagegen den Umschlag von Gelb nach Rot bei Anhäufung einer gewissen Menge von Wasserstoffionen unter fast vollständiger Zurückdrängung der Hydroxylionen. Diese Punkte können gar nicht zusammenfallen.

Um nun beim Titrieren mit Metnylorange immer auf die Mischfarbe oder „Normalfarbe“ zu kommen, entsprechend einer gewissen Minimalkonzentration von Wasserstoffionen, ist allerdings eine gewisse Menge von Kohlensäure erforderlich. Diese stellt sich aber beim Titrieren von kohlensauren Salzen ohne weiteres ein, und beim Titrieren von kautischen Alkalien durch Säuren oder umgekehrt ist in der Praxis so gut wie immer genügend Kohlensäure aus den Laugen, dem Verdünnungswasser und der Luft vorhanden. Bei Barytlösung ist dies

<sup>6)</sup> Schucht empfiehlt neuerdings, zur besseren Erkennung des Umschlags bei Methylorange die Titrierung in einem blauen Becherglase (von Huguershoff) vorzunehmen; es trete dann plötzlich eine grüne Färbung ein. Das wird also jedenfalls für manche Augen und vielleicht auch allgemeiner in dem besonderen von ihm beschriebenen Falle zutreffen, aber bei unseren oben beschriebenen Arbeiten ist es weder mir noch meinem Assistenten bei Anwendung blauer Bechergläser oder blauer Brillen von verschiedenen Farbtönen gelungen, einen schärferen, oder auch nur einen ebenso scharfen Umschlag, wie im weißen Glase, wahrzunehmen.

allerdings nicht der Fall, ich habe aber die immer ziemlich umständliche Anwendung dieser Lösung bei Methylorange nie für die Praxis vorgeschrieben oder ausgeübt, und habe sie nur seinerzeit bei der Untersuchung von Eisendraht im Vergleich mit Oxalsäure oder Oxalaten vorübergehend zu Vergleichungszwecken gebraucht. Für Methylorange kommt Barytlösung wirklich gar nicht in Betracht.

Nach allem, was wir über Indikatoren wissen, müssen wir von vornherein vermuten, daß wir beim Titrieren mit Phenolphthalein auf Rosa (also auf Hydroxylionen in einer durch Farbenänderung wahrnehmbaren Menge) und mit Methylorange auf „Normalfärbung“ (d. h. auf eine merkbare Konzentration der Wasserstoffionen) nicht identische Resultate erhalten werden. Dies zeigt sich natürlich auch bei der Arbeit mit Natriumoxalat. Wir haben oben gesehen, daß der Koeffizient einer nahe  $\frac{1}{5}$ -n. Säure damit = 1,0026—1,0031, im Mittel also = 1,0028 (5) gefunden wurde (die Versuche mit offener Leuchtgasflamme lasse ich natürlich aus). Bei Wiederholung der Versuche mit Methylorange kamen die Zahlen 1,0008 — 1,0010 — 1,0012, im Mittel also 1,0010 heraus. Der Unterschied von 0,0018 entsteht eben dadurch, daß man für die gleiche Menge Basis bei Methylorange etwas mehr Säure anwenden muß, um die zum Umschlage der gelben Farbe in „Normalfärbung“ erforderlichen Wasserstoffionen frei zu machen. Dieser Unterschied ist entschieden zu groß, um vernachlässigt werden zu dürfen. Eine nach Sörensen mit Natriumoxalat und Phenolphthalein auf Rosa eingestellte Säure kann gar nicht ganz richtige Resultate geben, wenn man sie später mit Methylorange verwenden will, und umgekehrt. Hieraus folgt der zwingende Schluß: Wenn man eine Normalsäure und ein darauf eingestelltes Normalalkali beim regelmäßigen Gebrauche mit Methylorange verwenden will, so muß man schon bei der Titerstellung mittels oxalsaurem Natrium (oder Soda) diesen Indikator verwenden. Will man aber bei diesen Normalflüssigkeiten später mit Phenolphthalein in gewöhnlicher Weise auf Rosa arbeiten, so muß natürlich dieses schon bei der Titerstellung angewendet werden.

Wir werden weiter unten sehen, daß allerdings eine weit größere Übereinstimmung zwischen den Anzeigen dieser Indikatoren herauskommt, wenn man bei Phenolphthalein nicht auf Rosa, sondern auf farblos geht.

### 3. Soda als Ursubstanz.

Sörensen und Andersen geben zu, daß die Abweichung bei den Titerstellungen mit einem nach meiner Vorschrift getrockneten Natriumcarbonat von den mit Natriumoxalat gemachten nur sehr klein und praktisch ganz zu vernachlässigen ist, nämlich bei ihren Versuchen nur 0,02%. Bei den früher in meinem Laboratorium mit Leuchtgas gemachten Versuchen, wobei beim Oxalat die Verbrennungsprodukte nicht vom Tiegelinhalt abgehalten wurden, war allerdings der Unterschied etwas größer gewesen, nämlich 0,1%, aber es ist ja ganz richtig, daß damals eine gewisse Verunreinigung durch Bildung von Sulfat bei dem Glühen des Oxalats eintreten konnte, welche den Koeffizienten der Säure etwas zu hoch erscheinen lassen mußte, während

Sörensen und Andersen diesen Fehler vermeiden, wie dies auch bei meinen in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen geschehen ist.

Sörensen und Andersen haben nun gefunden, daß die von ihnen nach meinem Verfahren bei etwa 270° getrocknete Soda nicht ganz rein war, nämlich eine kleine Menge Ätznatron, Wasser und zuweilen auch Sulfat enthielt. Diese Fehler sind alle sehr klein und gehen auch nach entgegengesetzten Richtungen, so daß bei Anwendung der entsprechenden Korrekturen das Resultat sich nur sehr wenig ändert. Für die von ihnen untersuchte Säure gab Natriumoxalat den Koeffizient 0,9904, Soda ohne Korrektur 0,9902, mit Korrektur für obige Fehler 0,9905. Das sind sehr kleine, für die Praxis überhaupt gar nicht ins Gewicht fallende Unterschiede, wie sie es selbst zugeben.

Ich wollte mich aber denn doch davon überzeugen, ob wirklich die nach meiner Vorschrift getrocknete Soda die von Sörensen und Andersen gerügten Fehler zeigt, so klein sie auch sein mögen. Es wurden also zwei Versuchsreihen mit besonders hergestellten Proben einer von der Fabrik in Burgbrohl bezogenen „chemisch reinen“ Soda angestellt, wie sie bei uns seit vielen Jahren angewendet wird, und die weder auf Chlorid, noch auf Sulfat reagierte. Ein damit etwas über die Hälfte gefüllter Platintiegel wurde in einem ca. 15 cm breiten, flachen Sandbade mittels einer Leuchtgasflamme erhitzt mit eingesetztem Thermometer, unter öfterem Umrühren durch dasselbe, und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf etwa 270° gehalten, wie von mir schon früher angegeben. Dann wurde die Soda in ein trockenes Wägegglas übergeführt. Zu jeder Probe wurde etwa 2 g dieser Soda verwendet.

**Probe auf Sulfat.** 2 g der Soda in ca. 50 cm Wasser, mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, gab auch nach 24stündigem Stehen keine Spur einer Trübung. Das 15 cm breite Sandbad hatte also, trotzdem der Tiegel während des Erhitzens wegen des Umrührens offen bleiben mußte, den Schwefel des Leuchtgases vollständig von der Soda abgehalten. Denkbare ist es ja, daß anderswo bei sehr schlechtem Leuchtgase dies nicht zutreffen würde; sollte eine Prüfung auf Sulfat solches ergeben, so müßte man in einem solchen Laboratorium zur Berzeliuslampe greifen. Das wird sicher sehr selten, wenn überhaupt vorkommen.

Das Resultat bei Prüfung der zweiten Sodaprobe war dasselbe.

**Probe auf Wasser.** Diese wurde nach Sörensens Vorschrift angestellt, nach der er die allergeringsten Spuren von Wasser nachweisen will. Etwa 2 g der Soda wurde in einem vorher erhitzten und dann erkalteten Reagensglase bis zum Schmelzen erhitzt, wobei das obere Drittel des Glases kalt blieb; es zeigte sich bei beiden Proben auch nicht der mindeste Hauch von kondensiertem Wasser.

**Probe auf Ätznatron.** Auch diese wurde nach Sörensens Vorschrift angestellt, die ich für die genaueste der mir bekannten halte. Ein Jenaer Kolben von ca. 400 ccm Inhalt wurde mit kohlensäurefreiem Wasser ausgespült, 10 Minuten lang ein starker Strom kohlensäurefreier Luft durchgeleitet, dann 100 ccm kochendes, kohlens-

säurefreies Wasser mit 10 Tropfen einer  $\frac{1}{2}\%$ igen Phenolphthaleinlösung eingefüllt, 2 g Soda und 6 g völlig neutrales Chlorbaryum zugegeben und der Kolben im kohlensäurefreien Luftstrome erkalten gelassen. Nach dem Erkalten hatte in einem Falle die trübe Flüssigkeit eine eben bemerkbare Spur von Rosafärbung, aber der kleinst mögliche Tropfen von  $\frac{1}{5}$ -n. Säure brachte die Farbe zum Verschwinden. Bei der zweiten, d. h. in einer neuen Operation getrockneten Sodaprobe zeigte die Lösung von vornherein gar keine Farbe. Bei Zusatz eines einzigen kleinen Tropfens (höchstens 0,02 ccm) gewöhnlicher  $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge behufs der Gegenprobe entstand ganz entschiedene, anhaltende Rosafärbung.

Mithin enthält die nach meiner Vorschrift behandelte Soda keine deutliche nachweisbare Spur von Ätznatron. Man bedenke, daß die zur Gegenprobe nachträglich zugesetzte Menge von Ätznatron, 0,02 ccm einer  $\frac{1}{5}$ -n. Lösung nur = 0,00016 g NaOH betrug, was auf 2 g Substanz 0,008% ausmacht, daß dadurch eine ganz entschiedene Rosafärbung entstand, und daß also vor Zusatz dieser minimalen Menge von Ätznatron, wo die Flüssigkeit farblos war, die letztere wirklich so gut wie gar kein Ätznatron enthalten konnte. Die von Sörensen und Andersen selbst vorgeschriebene und auf ihre Richtigkeit kontrollierte Probe auf Ätznatron hat also in meinen Händen ein negatives Resultat ergeben. Higgins (J. Soc. Chem. Ind. 1900, 958) will in der nicht bis zu sichtbarer Rotglut erhitzten Soda immer Ätznatron nachgewiesen haben; auf welchem Wege, sagt er nicht, so daß seine Angabe keinen Wert hat. Ebenso wenig Zutrauen verdienen die Angaben von North und Blakey, J. Soc. Chem. Ind. 1905, 396, die schon beim Erhitzen von Bicarbonat auf 120°(!) Ätznatron gefunden haben wollen. Als Nachweisungsmethoden erwähnen sie das Gemisch von Phenolphthalein und Methylorange, ferner Silbernitrat und Ausziehen des NaOH mit Alkohol — alles für so kleine Mengen versagende Methoden. Nach ihnen soll Gardner im Jahre 1899 das NaOH unter solchen Umständen bestimmt nachgewiesen haben, aber ich kann keine diesbezügliche Veröffentlichung in der deutschen oder englischen Literatur auffinden.

Als die hier vorliegende Arbeit schon beendet war, erschien in der Chem.-Ztg. 1905, 638 ff. eine Mitteilung von Sebelien in Aas (Norwegen), der sich mit Herrn Sörensen in Verbindung gesetzt hatte, und der in bezug auf die Verwendung von Natriumoxalat und Soda als Titersubstanzen zu ganz denselben Ergebnissen wie Sörensen gekommen ist. Auch Sebelien behauptet, daß beim Trocknen der Soda nach meiner Vorschrift (auf 270—300°) eine, wenn auch sehr kleine, aber doch für sehr genaue Arbeit merkbare Menge von Ätznatron entstehe, entsprechend einem Verbrauch von höchstens 0,4 ccm auf 1000 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure. Dies wäre allerdings für alle praktischen Fälle verschwindend wenig. Aber ich vermag die Beweisführung beider Forscher nicht zu bestätigen. Nach Erscheinen der Arbeit von Sebelien habe ich ein drittes Mal eine Portion Soda (ca. 10 g) in einem Platintiegel bei 270—300° getrocknet und in einem verschlossenen Wägegläschen im Exsikkator erkalten lassen. Unmittelbar nachher wurde

in Gegenwart der Herren Dr. H. Großmann und Dr. E. Berl die Phenolphthaleinprobe in schärfster Weise angestellt, also mit völliger Ausschließung von Kohlensäure im verwendeten Wasser oder der Luft. Bei zwei mit je 2 g dieser Soda, unter dem von Sörensen vorgeschriebenen Zusatz von stark überschüssigem (abgewogenem) Chlorbaryum und von Phenolphthalein angestellten Versuchen war zwar die Flüssigkeit anfangs rot, aber ein kleiner Tropfen (nicht ganz 0,02 cem)  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure machte sie vollkommen farblos, und ein Tropfen  $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge stellte die rote Farbe wieder her. Es ist gewiß nicht zulässig, von den obigen 0,02 cem mehr als die Hälfte als zur Sättigung von NaOH verbraucht anzusehen. Wir hätten also in 2 g Soda gefunden höchstens  $0,01 \times 0,008 \text{ g} = 0,00008 \text{ g NaOH}$  oder 0,004% — eine doch gewiß verschwindend kleine, völlig unwesentliche Menge.

Sebelien hat geglaubt, die Gegenwart von NaOH in der nach meiner Vorschrift getrockneten Soda auch noch auf anderem Wege nachweisen zu können, nämlich dadurch, daß ihre Lösung mit Silbernitrat nicht einen rein weißen, sondern einen gelblich grauen Niederschlag gibt. Ich muß dies in der Tat bestätigen; auch in meinen eigenen Händen tritt diese Reaktion ein, nicht nur bei der von mir auf 300° erhitzten, sondern auch direkt in der durch Kahlbaum aus Burgbrohl bezogenen Titriersoda. Aber abgesehen davon, daß diese qualitative Reaktion neben der oben beschriebenen quantitativen nicht in Betracht kommen kann, läßt sich die erstere auch für den Fall, daß völlig reines  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vorliegt, genügend erklären. Bekanntlich tritt beim Auflösen des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Wasser eine wenn auch sehr geringe hydrolytische Spaltung in NaOH und  $\text{NaHCO}_3$  ein, wofür ich die Literatur wohl nicht erst anzuführen brauche. Wird ja die „alkalische“ Reaktion der Soda auf Lackmus usw. auch hierdurch erklärt. Es ist nun leicht verständlich, daß bei Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  durch das bei obiger Hydrolyse gebildete NaOH eine entsprechende Menge AgOH entsteht, die wegen ihrer Unlöslichkeit mit dem bei der Lösung von reiner Soda spurenweise durch die Hydrolyse gleichzeitig entstandenen  $\text{NaHCO}_3$  sich nicht in  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  umsetzt, dies vielmehr erst bei etwas größerem Überschuß von  $\text{NaHCO}_3$  tut. Hiernach müßte also gerade reines  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schon den grauen Niederschlag mit Silbernitrat geben, und dies würde auch die von mir bei Durcharbeitung der Sundströmschen Bicarbonatanalyse bemerkten Unregelmäßigkeiten erklären (vgl. diese Z. 1897, 169). Wie dem auch sei, die quantitative Phenolphthalein-Chlorbaryumprobe, deren Durcharbeitung für diesen Fall wir ja gerade Sörensen verdanken, ist jedenfalls viel entscheidender als die qualitative Silbernitratprobe.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, daß mir Sebelien a. a. O. ungerechtfertigter Weise einen Widerspruch nachweisen will. Ich sage nämlich erst, es komme nicht darauf an, was eine Normallösung enthalte, sondern nur auf das, was sie anzeige, und schreibe doch wenige Zeilen darauf vor, die Genauigkeit einer Normalsalzsäure dadurch zu kontrollieren, daß man darin das Chlor durch Silber ausfalle. Darin liegt

nach Sebelien ein Widerspruch; es komme ja nur auf die Wasserstoffkationen, nicht auf die Chloranionen an. Das ist aber eine Spitzfindigkeit, denn in reiner Salzsäure müssen genau ebensoviel  $\text{H}^+$ - wie  $\text{Cl}^-$ -Ionen vorkommen. Übrigens halte ich selbst an der erwähnten gewichtsanalytischen Kontrolle heut nicht mehr fest, seitdem sowohl die Sodamethode als auch die Oxalatmethode bis zu einem so hohen Grade von Sicherheit ausgearbeitet sind.

Die skandinavischen Forscher geben ferner als Vorzug des Natriumoxalats vor der Soda an, daß die erstere gar nicht hygroskopisch sei, wohl aber die letztere, und daß man daher das Oxalat jeden Augenblick ohne weiteres verwenden könne, während die Soda jedesmal direkt vor dem Gebrauche wieder nach meiner Vorschrift  $\frac{1}{2}$  Stunde bei ca. 270° getrocknet werden muß. Das letztere wäre nun an sich keine gar zu schlimme Komplikation, denn man macht doch nicht eine Titerstellung jeden Tag, sondern in größeren, meist mehrere Monate betragenden Zwischenräumen. Aber jene Einwendung ist überhaupt nicht ernst zu nehmen, wie folgende Versuche erweisen.

#### 1. Soda.

Die frisch bei 270—300° erhitzte Soda wurde auf gebildetes Ätznatron, auf Wasser und auf Schwefelsäure geprüft, welche Reaktionen sämtlich negativ ausfielen. Eine Titerbestimmung einer  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure ergab einen Faktor von 1,0008. Hierauf wurden 5 g der Soda in einem gut schließenden Wägegglas im Exsikkator aufbewahrt und jeden Tag eine Kontrollwägung des Wägeglasses vorgenommen, deren Resultate folgende waren:

|        |           |
|--------|-----------|
| 1. Tag | 17,9856 g |
| 2. „   | 17,9859 „ |
| 3. „   | 17,9864 „ |
| 4. „   | 17,9867 „ |
| 5. „   | 17,9867 „ |
| 6. „   | 17,9867 „ |
| 7. „   | 17,9869 „ |
| 8. „   | 17,9870 „ |
| 9. „   | 17,9869 „ |
| 10. „  | 17,9868 „ |
| 11. „  | 17,9868 „ |
| 12. „  | 17,9869 „ |
| 13. „  | 17,9870 „ |
| 14. „  | 17,9869 „ |

Am 14. Tag betrug der scheinbare Titer der Salzsäure 1,0012  $\frac{1}{5}$ -n.

Es war also anfangs eine unbedeutende Gewichtszunahme im Betrage von Bruchteilen eines Milligramms entstanden, die aber am 4. Tage schon in faktische Gewichtskonstanz übergegangen war. Die 5 Gramm Soda hatten in 14 Tagen um 1,3 mg, also um 0,025% an Gewicht zugenommen. Auch die scheinbare Zunahme des Titers der Salzsäure, die darauf folgen mußte, betrug nach 14 Tagen nur die praktisch meist zu vernachlässigende Größe von 0,04%. Diese Bestimmung ist natürlich weniger sicher als die Gewichtszunahme. Man wird natürlich besser die frisch getrocknete Soda an demselben oder dem folgenden Tage zur Titerstellung verwenden, aber auch der bei längerer Aufbewahrung unter den gewöhnlichen Kautelen entstehende Fehler kann als verschwindend klein bezeichnet werden.

## 2. Natriumoxalat nach Sörensen-Kahlbaum.

Zwei Proben von je 5 g Natriumoxalat wurden zwischen 2 Uhrgläsern 2 Stunden im Dampftrockenschrank auf 100° erhitzt. Als Gewichtsabnahme wurde gefunden:

Muster I. 0,0006 g  
„ II. 0,0001 g

Das getrocknete Natriumoxalat wurde hierauf in einen Exsikkator gebracht, an dessen Boden sich statt des Chlorcalciums einige Tropfen Wasser befanden, und wurde in dieser feuchten Atmosphäre einen Monat belassen. Als Gewichtszunahme wurde gefunden

I. 0,0188 g.  
II. 0,0252 g.

Allerdings wird es niemand einfallen, das Oxalat unter solchen Umständen aufzubewahren, aber die Versuche erweisen immerhin, daß das Natriumoxalat denn doch nicht so absolut frei von Hygroskopizität ist, wie dies hingestellt worden ist, und daß es ebenso gut, wie die Soda, vor dem Gebrauche getrocknet werden muß, wenn man es als sichere Ausgangssubstanz benutzen will.

Schluß: Die nach meiner Vorschrift bei etwa 270° im Sandbad getrocknete Soda ist frei von Sulfat, Wasser und Ätznatron und ist mithin eine Ursubstanz von möglichst großer Reinheit und Zuverlässigkeit, die keiner anderen in dieser Beziehung nachsteht, ganz gewiß auch nicht dem Natriumoxalat.

In einem damit gefüllten Wägegläschen, das in einem Exsikkator aufbewahrt wird, hält sie sich sehr lange, jedenfalls mehrere Wochen, und kann bis auf den letzten Rest verbraucht werden. Im Zweifelsfalle kann man sich durch Schmelzen einer kleinen Probe im trockenen Reagensglase in einer Minute von ihrer Wasserfreiheit überzeugen.

Es mußte aber noch ein Punkt untersucht werden, nämlich welcher Unterschied der beim Titrieren mit Phenolphthalein und Methylorange erhaltenen Resultate ist. Es bedarf keiner nochmaligen Beweisführung, daß ein solcher Unterschied vorhanden sein muß; es ist aber von großem Interesse, ihn quantitativ festzustellen, und zwar nicht nur nach den Methoden und in der Terminologie der physikalischen Chemie, wie es die oben erwähnten Forscher getan haben, sondern in solcher Weise, daß man davon bei der praktischen Titrierarbeit unmittelbaren Gebrauch machen kann, für den Fall, daß man doch einmal eine mit dem einen Indikator eingestellte Normalflüssigkeit mit dem anderen Indikator zu verwenden genötigt ist.

Gewöhnlich (auch von Sörensen) wird ja bei Phenolphthalein als Endpunkt der Eintritt einer schwachen Rötung, bei Methylorange das Erscheinen der „Normalfärbung“ oder Mischfarbe angenommen. Bei einigen Vorversuchen, die bei der diesmaligen Untersuchung angestellt worden sind, zeigte dieselbe Säure, mit der wir hier immer gearbeitet haben, bei der Einstellung mit Phenolphthalein auf Rosa, unter allen Vorsichtsmaßregeln

zur Abhaltung von Kohlensäure, wie es sich von selbst versteht<sup>7)</sup>, den Koeffizienten 1,0019—1,0020, im Mittel 1,00195, dagegen mit Methylorange 1,0006, also einen Unterschied im Mittel 0,00135.

Mit einer frisch getrockneten Soda (deren Prüfung auf vollständige Reinheit oben angegeben ist), wurden nun weitere Versuche angestellt, wobei beim Phenolphthalein nicht nur der Endpunkt für das Erscheinen der ersten Rosafärbung, sondern auch derjenige für das Verschwinden der letzten Rosafärbung beobachtet wurde, welch letzterer ja dem Eintreten der „Mischfarbe“ bei Methylorange näher stehen muß. Jetzt stellen sich die Zahlen folgendermaßen:

| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1. Phenolphthalein. |         |                               |        |                                  |
|---------------------------------|---------------------|---------|-------------------------------|--------|----------------------------------|
|                                 | cem HCl gefunden    |         | cem HCl berechnet für 1/10-n. |        | Koeffizienten bei Titrierung auf |
|                                 | Rosa                | Farblos | Säure                         | Rosa   | Farblos                          |
| 0,3681                          | 34,62               | 34,66   | 34,69                         | 1,0021 | 1,0010                           |
| 0,4112                          | 38,68               | 38,71   | 38,76                         | 1,0019 | 1,0012                           |
|                                 | Mittel 1,0020       |         |                               | 1,0011 |                                  |

## 2. Methylorange (auf Mischfarbe).

|        |       |       |        |
|--------|-------|-------|--------|
| 0,5565 | 52,41 | 52,45 | 1,0008 |
| 0,7780 | 73,25 | 73,33 | 1,0010 |
| 0,3267 | 30,76 | 30,79 | 1,0010 |

Mittel 1,0009

Vergleichen wir die Methylorange faktoren (im Mittel 1,0009) mit den Phenolphthaleinfaktoren für Rosa (im Mittel 1,0020), so kommt eine Differenz von 0,0011 heraus. Nehmen wir dagegen die Phenolphthaleinfaktoren für Farblos, im Mittel = 1,0011, so bleibt gegenüber den Methylorange faktoren auf Mischfarbe nur die verschwindend kleine Differenz von 0,0002, die durchaus innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Schluß: Eine mit Phenolphthalein auf Soda unter Einhaltung aller möglichen Kautelen bis Schwachrosa eingestellte Säure zeigt gegenüber der Einstellung mit Methylorange auf Mischfarbe (Küsters Normalfärbung) einen um 0,1 Prozent höheren Wirkungswert. Stellt man aber mit Phenolphthalein bis zum Verschwinden der Rosafarbe ein (was der Normalfärbung in bezug auf die Menge der freien Wasserstoffionen am nächsten kommen muß), so bleibt nur eine verschwindend kleine Differenz zwischen den beiden Indikatoren.

Immerhin bleibt besser die Vorschrift bestehen, daß man die Normalflüssigkeiten stets mit demselben Indikator einstellen sollte, mit dem man sie später verwenden will.

## 4. Titerstellung von Säure mittels Natriumbicarbonat.

Ganz vor kurzem haben North und Blakey (J. Soc. Chem. Ind. 1905, 396), allerdings

<sup>7)</sup> Bei den in meinem Berichte von 1903 beschriebenen, von einer Anzahl verschiedener Mitarbeiter in meinem Laboratorium angestellten Versuchen waren die Vorsichtsmaßregeln nicht so peinlich wie jetzt beobachtet worden, weshalb ich auf jene Versuche in diesem Zusammenhange keinen entscheidenden Wert legen kann.

auf die wie schon oben gezeigt, irrige Voraussetzung hin, daß man keine ätznatronfreie Soda durch Erhitzen herstellen könne, den Vorschlag gemacht, als Ursubstanz Natriumbicarbonat anzuwenden, das man auf einer Nutsche bis zum Verschwinden der Chloridreaktion auswäscht. Es wird dann auf porösen Tonplatten getrocknet, gepulvert und in dünner Schicht ausgebreitet, über einer mit Wasser gefüllten Schale in einer Kohlensäureatmosphäre gehalten, bis eine Probe mit Phenolphthalein keine Rötung mehr ergibt. Diese Probe wird nur dann richtig ausfallen, wenn man in möglichst wenig kaltem Wasser auflöst, weil sonst Hydrolyse eintritt, und normales Carbonat entsteht. Dann trocknet man das Salz sofort im Exsikkator über konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentaoxyd: im trockenen Zustande halte es sich durchaus ohne Verlust an Kohlensäure, während es im feuchten Zustande solche schnell abgibt.

Es wurde von uns eine größere Menge Bicarbonat (400 g) genau nach dieser Vorschrift hergestellt; zuerst wurde zwei Tage, dann nochmals zwei Tage getrocknet. Es stellte sich durch die Titrierungsversuche heraus, daß die erste Trocknung noch nicht genügte, aber nach 4 Tagen wirklich alles Wasser verschwunden ist. North und Blakey führen dann die Titerstellung mit Methylorange aus; wir haben sowohl dieses, als auch Phenolphthalein auf Rosa (letzteres mit allen oben angeführten Kautelen zur Abhaltung aller Kohlensäure) und dieselbe nahezu  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure wie früher angewendet.

#### Ergebnisse:

| I. Salz nach zwei Tagen Trocknung. |             |             |        |                 |
|------------------------------------|-------------|-------------|--------|-----------------|
| NaHCO <sub>3</sub><br>g            | HCl<br>gef. | HCl<br>ber. | Faktor |                 |
| 0,8940                             | 52,98       | 53,18       | 1,0037 | Methylorange    |
| 0,7995                             | 47,38       | 47,56       | 1,0037 | desgl.          |
| 0,4481                             | 26,48       | 26,65       | 1,0065 | Phenolphthalein |

| II. Salz nach vier Tagen Trocknung. |       |       |        |                 |
|-------------------------------------|-------|-------|--------|-----------------|
| 0,6007                              | 35,72 | 35,73 | 1,0003 | Methylorange    |
| 0,7623                              | 45,31 | 45,34 | 1,0007 | desgl.          |
| 0,6943                              | 41,22 | 41,30 | 1,0019 | Phenolphthalein |

Wie man sieht, findet man für das Salz I viel zu hohe Säurefaktoren, aber bei Salz II stimmen die Faktoren für beide Indikatoren genügend mit dem für reine Soda gefundenen (0,0009) überein. Man kann also in der Tat das so gereinigte und trocken aufbewahrte Bicarbonat als zuverlässige Ursubstanz verwenden. Allerdings wird eben alles auf die Trocknung ankommen, und eine Kontrolle darüber, ob ein längere Zeit aufbewahrtes Salz wirklich absolut unverändert geblieben ist, läßt sich in schneller und einfacher Weise nicht ausführen, was den Wert des Bicarbonats als absolute Ursubstanz natürlich problematisch macht. Daß aber eine solche Kontrolle durchaus nötig ist, wird durch folgendes erwiesen.

Das wie oben hergestellte und gereinigte Bicarbonat, das am 18./5. so gut wie den gleichen Faktor für  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure ergeben hatte, wie die nach meiner Vorschrift getrocknete Soda, wurde bis zum 3./7., also ca. 6 Wochen in drei verschiedenen Gefäßen aufbewahrt, nämlich a) im Wägegläschen mit Glasstöpsel, in einem Exsikkator liegend; b) ebenso, aber ohne Exsikkator in einem Schrank

liegend; c) in einer mit gutem Korkstopfen verschlossenen Flasche im Schrank liegend. Es wurde alsdann mit allen drei Proben eine neue Säure eingestellt, die mit frisch getrockneter Soda die Faktoren 0,9705–0,9704 zeigte. Die Ergebnisse der drei Proben von Bicarbonat waren nun:

|   | Ein-<br>wage g | $\frac{1}{5}$ -n.<br>Salz-<br>säure<br>ber. ccm | Salz-<br>säure<br>verbr.<br>ccm | Faktor |
|---|----------------|---|---------------------------------|--------|
| a) Muster im Wäge-<br>glas im Exsikk. . | 0,7184         | 42,73   | 44,20                           | 0,9668 |
| b) dergleichen frei-<br>liegend . . . . | 0,8416         | 38,16   | 39,47                           | 0,9669 |
| b) dergleichen frei-<br>liegend . . . . | 1,2261         | 72,97   | 75,44                           | 0,9667 |
| c) Muster in ver-<br>korkter Flasche    | 0,7575         | 45,06   | 46,63                           | 0,9662 |
|   | 0,8461         | 50,33   | 52,00                           | 0,9678 |
|   | 0,6972         | 41,47   | 42,86                           | 0,9676 |

Alle drei Proben haben sehr merklich zu niedrige Faktoren ergeben. Dies bedeutet, daß das Bicarbonat Kohlensäure abgegeben haben muß. Im gut verkorkten Glase bewirkt dies schon einen Fehler von ca.  $\frac{1}{4}\%$ ; in den mit Glasstöpseln verschlossenen war der Verlust noch etwas größer, ca.  $\frac{1}{3}\%$ . Das ist für irgend genauere Arbeit unzulässig, und mithin ist das Bicarbonat nicht als eine zuverlässige Ursubstanz anzusprechen.

Zürich, 5. Juli 1905.

### Schwefelbestimmung in flüssigem Brennstoff und in Petroleum.

(Mitteilung aus dem chemisch-analytischen Laboratorinm Morpurgo-Goetzl, Triest.)

Von Ingen.-Gerichtschemiker ALBERTO GOETZL.

(Eingeg. d. 26.5. 1905.)

Für die Beurteilung des flüssigen Brennstoffes, „Liquid Fuel“ genannt, ist außer der Ermittlung des Brennwertes auch die Feststellung des nicht unbedeutenden Schwefelgehaltes notwendig. Auch die genaue Brennwertbestimmung durch Elementaranalyse verlangt die Kenntnis des Schwefelgehaltes dieser Substanz. Nur ist diese Schwefelbestimmung mit Schwierigkeiten verbunden.

Die Schwefelbestimmungsmethode von Eschka, welche für feste Brennmaterialien verwendet wird, ergab bei Liquid Fuel, infolge der Flüchtigkeit dieser Substanz, zu niedrige Resultate. Es ist aber auch zu schwer brennbar, als daß man seinen Schwefelgehalt, wie bei Petroleum bestimmen könnte, weil die Verbrennung des fl. Brennstoffes nur unter gewissen Bedingungen stattfindet. Selbst die Destillation ist schwer zu bewerkstelligen und kann nur mit Hilfe eines Gasstromes zum Teile durchgeführt werden. Liquid Fuel, welches aus Petroleumrückständen besteht, ist fast ausschließlich ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe. Unterwirft man es einer fraktionierten Destillation, so gehen die ersten Dämpfe erst bei einer ziemlich hohen Temperatur über. Bemerkenswert ist, daß bei dieser Destillation ununterbrochen Schwefelwasserstoffgas auftritt. Diese Schwefelwasserstoffbildung läßt auf die schwache Bindung des Schwefels im Liquid Fuel selbst schließen. Wahrscheinlich ist der Schwefel darin nicht an Sauerstoff gebunden, da dieses Element in vielen schwefelreichen Fuel-