

20. F. W. Küster und Siegmar Münch: Tabelle zum Einstellen normaler Salzsäure nach dem Volumgewicht.

(Eingegangen am 19. December 1904.)

Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Ph. Siedler gezeigt hat<sup>1)</sup>, kann man Lösungen bestimmten Normalgehaltes für titrimetrische Zwecke mit vollständiger Zuverlässigkeit dadurch einstellen, dass man concentrirtere Lösungen auf Grund einer Volumgewichts-Bestimmung in aus Tabellen zu entnehmendem Grade verdünnt. Derartige Tabellen sind in den »Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker« enthalten. Diese Tabellen setzen die Bestimmung des wirklichen Volumgewichtes mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.0001$  voraus, doch sind erfahrungsgemäss weder in allen Laboratorien die hierfür üblichen Hilfsmittel vorhanden, noch sind alle Fachgenossen mit der kunstgerechten Handhabung der etwa vorhandenen genügend vertraut. Wir haben deshalb versucht, für die erforderliche Dichtebestimmung nur die ständig benutzten Apparate des titirenden Chemikers heranzuziehen, nämlich die Pipette und die Analysenwaage. Entgegen bestehender Meinung<sup>2)</sup> genügen diese beiden Messinstrumente in der That vollständig.

Zur Ausführung der Dichtebestimmung wähle man eine gut geformte Pipette von 100 ccm, mit engem Stiel und dünner Ausflussspitze. Die Pipette wird mit warmer Lösung von Kaliumbichromat in roher Schwefelsäure gereinigt und mit frisch destillirtem, fettfreiem Wasser ausgespült. Dann bestimmt man die Wassermenge von 18.0°, welche die Pipette ausfliessen lässt, durch Auswägen in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Erlenmeyer-Kolben. Bei Füllung und Entleerung wird die Pipettenspitze nur  $\frac{1}{2}$  cm tief in die Flüssigkeit getaucht und bei stets senkrechter Haltung  $\frac{1}{2}$  Minute nach Beendigung des freien Auslaufes von der Flüssigkeitsoberfläche abgehoben. Es gelingt so leicht, bei mehrfacher Beobachtung des Versuches den »Wasserwerth« der Pipette auf wenige Milligramm, also mit einer Fehlergrenze von höchstens 0.05‰, ein für alle Male festzulegen. Benutzt man eine sich automatisch einstellende »Ueberlaufpipette«, so gelingt es, die Unsicherheit der Messung auf 0.01‰ herunterzudrücken<sup>3)</sup>. Nun bestimmt man in ganz analoger Weise die Gewichts-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 1055.

<sup>2)</sup> So ist in Ostwald-Luther's »Messungen«, S. 144, unter »Dichtebestimmung mit der Pipette« angegeben, dass diese Bestimmungen auf 0.001 genau seien, während man sie leicht auf 0.0001 genau erhalten kann.

<sup>3)</sup> Näheres hierüber sowie die Belegzahlen sind in der demnächst erscheinenden ausführlichen Mittheilung in der Zeitschrift für anorganische Chemie zu finden.

mengen, welche die Pipette bei derselben Temperatur von der zu verwendenden Lösung ausfliessen lässt. Die so erhaltene Verhältnisszahl ist nicht genau das Volumgewicht der Lösung, da einerseits nicht auf Wasser grösster Dichte bezogen wurde, andererseits die Benetzung des Glases durch die Lösung von der durch Wasser etwas verschieden sein kann.

In nachfolgender Tabelle ist nun angegeben, wie auf Grund so gewonnener Dichtezahlen Salzsäuren verschiedener Concentration zu verdünnen sind, um normale Säure zu gewinnen. Die erste Spalte enthält die Dichten von 50 zu 50 Einheiten der 4. Decimale. Die zweite Spalte giebt an, wieviel ccm Säure der fraglichen Dichte auf 1000 ccm aufzufüllen sind, um die Säure normal zu machen. Die dritte Spalte enthält den 50. Theil der Differenzen dieser Dichtezahlen, sie giebt also an, wieviel ccm für jede fernere Einheit der 4. Decimale der Dichtezahl von der Zahl der 2. Spalte abzuziehen sind. Die 4. Spalte enthält die Logarithmen dieser Dichtezahlen.

Verdünnungstabelle zum Einstellen von  $n$ -Salzsäure.

Specif. Gew. 18°.	ccm abzumessen	Differenz mal $\frac{1}{50}$	log
1.0500	343.3	0.61	8062
550	311.3	0.54	7324
600	284.3	0.46	6628
650	261.3	0.398	5999
700	241.4	0.344	5566
750	224.2	0.296	4713
800	209.4	0.260	4159
850	196.4	0.230	3617
900	184.9	0.206	3139
950	174.6	0.184	2648
1.1000	165.4	0.165	2175
050	157.15	0.150	1761
100	149.65	0.138	1399
150	142.75	0.126	1004
200	136.45	0.116	0645
250	130.65	0.109	0374
300	125.20	0.103	0128
350	120.05	0.098	9912
1.1400	115.15		

Beispiel: Unsere Pipette mit dem »Wasserwerth« 99.7714 g bei 18° liess von einer Salzsäure bei 18° 110.1177 g ausfliessen, mithin ist das spec. Gew.  $110.1177 : 99.7714 = 1.10370$ . Um nun diese Säure normal zu machen, müssen wir nach der Tabelle

$$165.4 - 37 \cdot 0.165 = 159.3 \text{ ccm}$$

auf 1000 ccm verdünnen. Für die Abmessung dieser 159.3 ccm verwendet man zweckmässig die beiden Pipetten zu 100 und zu 50 ccm und die in 0.1 ccm getheilte Messpipette von 10 ccm.

Es ist zweckmässig, die Tabelle in ihren mittleren Parthien zu verwenden, also von Säuren mittlerer Concentration auszugeben. Man benutzt demnach die concentrirte reine Handelssäure, der man vor der Bestimmung des spec. Gew. etwa 2 Volume Wasser zusetzt.

Der Vortheil der Einstellung von Normalsalzsäure nach dem spec. Gew. ist ein doppelter: einmal erfordert die einmalige Einstellung nur sehr wenig Arbeit und Zeit, andererseits aber lassen sich auf Grund einer einmaligen Volumgewichtsbestimmung fast unbegrenzt grosse Meugen von Normalsäure herstellen; denn in grossen Laboratorien und Betrieben, wo dauernder Bedarf an grösseren Mengen Normalsäure ist, wird man von einem ganzen Ballon (50 oder 100 L) Säure geeigneter Concentration (etwa 15-proc. Salzsäure) ausgehen, eine einmalige Bestimmung des spec. Gew. dieser Säure genügt dann, den ganzen Ballon nach und nach, dem Bedarf entsprechend, durch wenige Minuten Zeit in Anspruch nehmende Verdünnung in Normalsäure zu verwandeln. 50 L Säure vom spec. Gew. ca. 1.1 geben 300 L Normalsäure.

Clausthal im Harz.

## 21. C. Graebe: Ueber Alizarin-dimethyläther.

(Eingegangen am 20. December 1904.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Aders hatte ich früher mitgetheilt, dass das Alizarin sich nicht direct in einen Dimethyläther überführen lässt. Auch bei den Purpurinen, welche zwei Hydroxyle in 1.2-Stellung enthalten, ist es bisher nicht gelungen, eine vollständige Methylierung der Hydroxyle zu erreichen.

Es ist mir nun geglückt, durch Ueberführen des Alizarins in Desoxyalizarin, Methyliren des Letzteren mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung und Oxydiren des erhaltenen Products, zu dem Alizarindimethyläther zu gelangen. Zur Oxydation wurden chromsaures Natrium und Eisessig angewandt.

Der Alizarin-dimethyläther krystallisirt in goldgelben Nadeln. Er ist sehr wenig in kaltem Alkohol, ziemlich gut in heissem Alkohol und reichlich in Benzol und Chloroform löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 215° (Quecksilberfaden ganz im Bad). In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe.

$C_{16}H_{12}O_4$ . Bei. Cl 71.60, H 4.45.  
Gef. » 71.60, 71.62, » 4.45, 4.50.