

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 2.

## Zur Bestimmung von kaustischen neben kohlen-sauren Alkalien.

Von

G. Lunge.

In der Abhandlung von F. W. Küster über volumetrische Bestimmung von carbonathaltigen Alkalilaugen u. s. w. (Z. anorg. Ch. 13, 127) sind die für obigen Zweck anwendbaren Methoden einem eingehenden Studium unterworfen und ist nachgewiesen worden, dass von den 6 verschiedenen Formen der Chlorbaryummethode, die bisher angegeben worden sind, nur die von Cl. Winkler beschriebene unter sich und mit der Wahrheit übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten gestattet. Nach den von Küster zur Anwendung gebrachten Vorsichtsmaassregeln war zwar an der Richtigkeit seines Schlusses von vornherein nicht zu zweifeln; aber es schien doch von Interesse, einen oder den anderen Punkt noch von anderer Seite her zu bearbeiten.

Dass die Chlorbaryummethode in allen übrigen Formen nicht genügend genau arbeitet, ist längst bekannt. Aus diesem Grunde war sie in meinem „Taschenbuch für Sodafabrikation u. s. w.“ schon in der ersten Auflage für alle wichtigeren Fälle durch die directe gewichtsanalytische Bestimmung der ausgetriebenen Kohlensäure nach Fresenius ersetzt worden. In der zweiten Auflage hatte ich dafür die bequemere und genauere gasvolumetrische Bestimmung nach der von Marchlewski und mir ausgearbeiteten Methode empfohlen. Ich hatte zwar damals die Cl. Winkler'sche Methode ebenfalls beschrieben und für gewisse Zwecke (z. B.  $\text{Ca CO}_3$  neben  $\text{Ca O}$ ) sogar ausschliesslich angeführt; ihrer Einführung als maassgebender Methode widersetzte sich aber der Umstand, dass die Resultate damit in den Händen verschiedener Praktikanten denn doch keineswegs genügend übereinstimmend ausfielen, wenigstens bei Anwendung von Salzsäure an Stelle der Oxalsäure. Nach den Mittheilungen von Küster muss dies daran gelegen haben, dass eine Vorsichtsmaassregel versäumt wurde, nämlich den Zusatz der  $\frac{1}{5}$ -Normalsalzsäure sehr langsam zu machen, namentlich am Schlusse; gutes Schüt-

teln war als selbstverständlich schon vorher ausgeübt worden.

Da nun wirklich diese Methode so sehr einfach, schnell auszuführen und genau ist, so scheint es am Platze, sie an Stelle aller anderen im gewöhnlichen Betriebe anzuwenden. Um mich davon zu überzeugen, wie sie in den Händen eines beliebigen, intelligenten und einigermaassen geübten Praktikanten ausfällt, veranlasste ich Herrn Alfred H. White, zwei Versuchsreihen anzustellen, bei denen der wahre Kohlensäuregehalt der Gemische von  $\text{Na OH}$  und  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  durch meine gasvolumetrische Methode festgestellt wurde, an Stelle der ziemlich umständlichen Anwendung von absolut reinem  $\text{Na OH}$  und  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ , wie es Küster gethan hat. Die eine Versuchsreihe bezog sich auf den Fall, wo sehr wenig  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  neben viel  $\text{Na OH}$  vorhanden ist, die andere auf den umgekehrten Fall.

A. Eine  $\frac{1}{5}$  Normal - Natronlauge verbrauchte für je 24,96 cc beim Titriren mit Methylorange und  $\frac{1}{5}$  Normal - Salzsäure: 24,96—24,97—24,98, im Mittel 24,96 cc.

Nach Zusatz von Baryumchlorid und Phenolphthalein wurden verbraucht: 24,14—24,09—24,14 cc, im Mittel 24,12 cc Säure. Dies lässt 0,84 cc  $\frac{1}{5}$  Normalsäure als dem vorhandenen  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  entsprechend übrig, d. h. 0,0089 g  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  oder 0,356 g  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  im Liter der Natronlauge.

Die gasvolumetrische Bestimmung der  $\text{CO}_2$  ergab 1,9—1,9—1,85 cc  $\text{CO}_2$ , ebenfalls genau = 0,0089 g  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  oder 0,356 g im Liter, also völlige Übereinstimmung.

Drittens wurde auch die directe Titrirung mit Phenolphthalein ohne Zusatz von  $\text{Ba Cl}_2$  angewendet, wobei bekanntlich alles  $\text{Na OH}$  und die Hälfte des  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  durch die Säure gesättigt wird, ehe die Farbe umschlägt. Verbrauch: 24,59—24,49, im Mittel 24,54 cc  $\frac{1}{5}$  Säure; Differenz von der Methylorange-Titrirung = 0,42 cc, was, mit 2 multiplicirt, dem vorhandenen  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  entspricht, also wieder genau wie bei der Winkler'schen Methode auf 0,84 cc  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure oder 0,356 g  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  im Liter führte.

Dass alle drei Methoden so haarscharf übereinstimmen, ist natürlich ein Zufall, belegt aber doch die Richtigkeit derselben.

B. Ein beliebig hergestelltes Gemisch von Natriumcarbonatlösung und Natronlauge verbrauchte für je 10,00 cc: 11,42—11,41—11,40, im Mittel 11,41 cc  $\frac{1}{5}$  Normalsäure mit Methylorange; nach Winkler mit Chlorbaryum: 1,90—1,92—1,88, im Mittel 1,90 cc  $\frac{1}{5}$  Normalsäure. Dies lässt für vorhandenes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 9,51 cc  $\frac{1}{5}$  Normalsäure = 0,1008 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Die gasvolumetrische Bestimmung ergab 21,35—21,40—21,65—21,55—21,40—21,50 cc  $\text{CO}_2$ , im Mittel entsprechend 0,1016 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dies ist an und für sich ein unbedeutender Unterschied gegenüber der Winkler'schen Methode, der so gut wie ganz verschwindet, wenn wir die ersten Bestimmungen als richtiger annehmen, was wir thun dürfen, da das Gemisch doch beim öfteren Öffnen des Stopfens ein wenig  $\text{CO}_2$  aus der Luft anziehen musste.

Die Titirung in der Art, dass erst mit Phenolphthalein auf farblos, dann in derselben Flüssigkeit mit Methylorange auf Roth titirt wurde, ergab:

| Phenolphthalein | Methylorange                    |
|-----------------|---------------------------------|
| 6,73            | 11,42 cc $\frac{1}{5}$ N.-Säure |
| 6,72            | 11,43                           |
| 6,69            | 11,42                           |
| Mittel 6,71     | 11,42                           |

Der Unterschied beträgt 11,42—6,71 = 4,71 cc, das wir mit 2 multipliciren müssen, um auf das Carbonat zu kommen; es bleiben also 9,42 cc für Carbonat und 11,42 minus 9,42 = 2,00 cc  $\frac{1}{5}$  Normalsäure und Ätznatron, d. h. 0,0998 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,0160 g NaOH.

Während also bei Vorhandensein von sehr wenig Carbonat die directe Titirung mit Phenolphthalein und Methylorange hintereinander vollkommen gute Resultate gibt, ist dies bei Anwesenheit von überwiegend  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht mehr ganz genau der Fall, wie übrigens von vornherein zu erwarten, und ist daher diese schnellst auszuführende aller Methoden auf den ersten Fall (also für kaustische Soda und Natronlauge) zu beschränken. Die Cl. Winkler'sche Methode dagegen zeigt in beiden Grenzfällen eine mit der directen gasvolumetrischen Bestimmung der Kohlensäure durchaus genügende Übereinstimmung und ist daher für alle Fälle als richtig zu empfehlen, unter der oben betonten Voraussetzung, dass man die Salzsäure sehr langsam und unter gutem Schütteln zusetzt, weil sonst die rothe Farbe zu spät verschwindet. Küster erklärt dies (brieflich) durch Adsorption des Farbstoffs an den Niederschlag von  $\text{BaCO}_3$ , in den die Säure nur allmählich hineindiffundirt.

## Die Amberger Gaserzeugungsmaschine und Versuche mit dem von dieser Maschine erzeugten „Luftgas“.<sup>1)</sup>

Von

Alfons Bujard.

Das bisher mit der carburirten Luft in offenen oder in Argandbrennern erzielte Licht liess viel zu wünschen übrig, auch wurde, wenn bei über 70° siedende Kohlenwasserstoffe (Benzin) verwendet worden sind, die Abscheidung des condensirten Carburierungsmittels in den Rohrleitungen störend. Zu Heizzwecken, zum Verbrennen in Bunsenbrennern war und ist das Luftgas aber bis jetzt immer noch denen willkommen gewesen, die nicht in der glücklichen Lage sind, sich das Leuchtgas ihren Zwecken dienstbar zu machen. Es ist aber nicht allein im Gebläse für kleine Glüh- und Schmelzoperationen, sondern in vielen Laboratorien schon lange mit Erfolg an Stelle des Leuchtgases als Bunsenflamme in Benutzung.

Der Burgemeister'sche Apparat (d. Z. 1892, 236) liefert ein vorzügliches Heizgas, das mittels Petroleumäthers erzeugte Luftgas kann aber auch bei Verwendung von Auerbrennern zu Beleuchtungszwecken dienen. In der Brauchbarkeit der einen hohen Heizwerth besitzenden entleuchteten Luftgasflammen für die Glühlichtbrenner liegt aber gerade der Grund, der zur weiteren Verbesserung der Luftgaserzeugungsapparate geführt hat, und der sie befähigt, überall da, wo kein Leuchtgas zu haben ist, einen willkommenen Ersatz zu bieten. Verfasser hatte Gelegenheit, Versuche mit solchem Luftgas vorzunehmen, zu welchem Zweck ihm eine 15 Flammen liefernde Gaserzeugungsmaschine (kleinste Construction) D.R.P. No. 86 253, D.R.G.M. No. 42 991 und No. 43 504 von der Gasmaschinenfabrik in Amberg zur Verfügung gestellt worden war. Fig. 12 zeigt die äussere Form der Maschine.

Der Apparat besteht aus dem Carburator *C*, welcher von einem Wasser enthaltenen Mantel *K* umgeben ist. Diese Vorrichtung ist aufgesetzt auf dem grossen, etwa 25 l des Carburationsmittels fassenden, hermetisch verschlossenen Behälter *B*, der in *P* eine Membranpumpe eingesetzt enthält, mittels welcher durch das Rohr *Z* die von den Fabrikanten Hydririne<sup>2)</sup> genannte, gaserzeugende Flüssigkeit zum Carburator geführt wird. Der Betrieb des Apparates geschieht

<sup>1)</sup> Vortrag, geh. im Württembergischen Bezirksverein; vgl. d. Z. 1896, 676.

<sup>2)</sup> Spec. Gewicht 0,650 bei 15°. Fractionirte Destillation: 36 bis 68°, also Petroleumäther.