

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 6.

Zur Analyse des Natriumbicarbonats.

Von

G. Lunge.

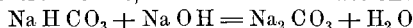
Vor einigen Monaten legte mir Hr. K. J. Sundstrom, erster Chemiker der Bicarbonat- und Ammoniaksodafabrik zu Trenton (Michigan), eine von ihm ausgearbeitete Methode zur Analyse des Natriumbicarbonats vor, welche nach seiner mehrjährigen Erfahrung es gestatten sollte, äusserst schnell und dabei vollkommen ausreichend genau zu arbeiten — mithin ein besonders für die Controle im Betriebe der Bicarbonatfabrikation geeignetes Verfahren, das aber auch in den Händen der Käufer nach kurzer Übung durchaus zuverlässig wäre und in der That von den Kunden der Fabrik angenommen worden war, da jeder Lehrling es in zwei Stunden erlernen könne.

Herr Sundstrom zieht sein Verfahren dem früher von mir ausgearbeiteten und in meinem „Taschenbuch für Sodaindustrie u. s. w.“ 2. Aufl. S. 174 beschriebenen, auf Anwendung von Ammoniak und Chlorbaryum beruhenden, vor, weil man mit dem ersteren schneller arbeiten könne und bei dem letzteren die Halbnormal-Ammoniaklösung im Sommer ihren Titer nicht behält. Die von mir a. a. O. als maassgebend hingestellte gasvolumetrische Methode (von mir und Marchlewski) erklärt auch Sundstrom für die beste, die auch in wichtigen Fällen von ihm und seinen Assistenten angewendet wird, sagt aber mit Recht, dass man ein Instrument wie das Gasvolumeter nicht so leicht den „Titirungen“ anvertrauen könne — nicht zu reden von den Käufern des Bicarbonats, die wohl kaum je ein solches anschaffen würden.

Die Methode von Sundstrom ist in der That sehr einfach und, wie wir sehen werden, genau. Ich beschreibe sie daher, mit seiner Zustimmung, so eingehend, dass sie Jedermann nach dieser Anweisung ausführen kann, und füge dann die Beschreibung der Versuche bei, durch die sie in meinem Laboratorium auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden ist.

Die Methode beruht auf folgenden That- sachen. Wenn man zu einer Lösung, welche

Natriumbicarbonat enthält, eine Lösung von Ätznatron setzt, so wird die Reaction:



eintreten. Sobald nun sämtliches Bicarbonat in normales Carbonat umgesetzt ist, wird der Zusatz eines einzigen Tropfens der Ätznatronlösung die Wirkung haben, dass das Gemisch mit Silbernitratlösung eine braune Fällung gibt, und diesen Punkt kann man durch eine Tüpfelreaction ermitteln. Man wird also auf diesem Wege die Bicarbonat-Kohlensäure ermittelt haben; bestimmt man noch in einer anderen Probe das Gesamttalkali durch Titiren mit Normalsäure und Methylorange, so besitzt man alle erforderlichen Versuchsdaten.

Um richtige Ergebnisse mit diesem Verfahren zu erhalten, müssen gewisse Punkte beobachtet werden. Statt einer Lösung von reinem Ätznatron, die ja kaum ganz frei von Kohlensäure erhalten werden kann, benutzt man nach Sundstrom eine solche, aus der alles Carbonat durch Baryumsalz entfernt ist, und welche noch einen Überschuss von Ätzbaryt enthält; man bekommt damit eine erheblich schärfere Endreaction, wie dies auch die bei uns angestellten Versuche bestätigt haben (s. am Schlusse). Die Alkalilösung wird wie folgt dargestellt. Man bereitet aus käuflichem reinen Ätznatron eine Lösung von 20^o B., fällt das Carbonat mit Chlorbaryum aus, decantirt, sättigt die klare Lösung annähernd mit Barythydrat und verdünnt auf $\frac{1}{1}$ Normalstärke¹⁾. Die Bestimmung des Gehaltes erfolgt durch Titiren mit Normalsalzsäure in der Kälte, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator²⁾.

Von dem zu prüfenden Bicarbonat werden zwei Proben von je 4,200 g abgewogen. In der einen derselben wird das Gesamtnatron durch Titiren mit Normalsalzsäure und Methylorange bestimmt. Die andere

¹⁾ Es ist nicht recht abzusehen, warum man nicht gleich von vornherein Barythydrat auch zur Entfernung des Natriumcarbonats anwendet; ich habe es aber vorgezogen, genau nach Sundstrom's Vorschrift zu arbeiten.

²⁾ Da diese Lauge kohlensäurefrei ist, so könnte man ebenso gut auch Lackmus oder Methylorange anwenden, aber Phenolphthalein ist ja gerade unter diesen Umständen der schönste und genaueste Indicator.

Probe wird trocken in eine Porzellanschale von 250 cc gebracht (vgl. jedoch unten unsere Versuche); dazu setzt man ohne Umrühren 100 cc Wasser von nicht unter 15° und nicht über 20°, dann sofort die annähernd genügende Menge der wie oben bereiteten Normalalkalilauge, also, wenn man z. B. sicher ist, dass das Bicarbonat mindestens 96 proc. sein wird, 48 cc, sonst vielleicht 47 cc. Erst dann wird bis zur Auflösung umgeführt, was etwa eine Minute erfordern wird, und nun setzt man nach und nach mehr Normalalkalilauge zu, anfangs 0,5 cc, später nur 0,2 cc, dann Tropfen für Tropfen. Nach jedem dieser Zusätze bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen einer starken (20 bis 25 proc.) Silbernitratlösung zusammen, auf einer Unterlage von weissem Porzellan, und wartet ein wenig. Die Tropfen auf der Porzellanplatte werden nach einiger Zeit immer braun, aber das Ende ist erst erreicht, wenn augenblicklich ein brauner Fleck erscheint, sowie der mit der Lösung befeuchtete Glasstab die Silbernitratlösung berührt, was sich auf der weissen Wolke von Ag Cl Al gut abhebt.

Man erfährt nun den Procentgehalt an Na H CO_3 durch einfache Multiplication der verwendeten cc von Normalalkalilauge mit 2; denjenigen an $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ erfährt man durch Abziehen der verbrauchten Menge von Alkalilauge von der für die erste Probe verbrauchten Normalsäure und Multiplication der Differenz mit $\frac{53}{42}$, wie es folgendes Beispiel zeigt:

4,2 g Bicarbonat brauchen mit Methylorange
49,9 cc Normalsäure
47,7 Normalalkali
0,2

Demnach hätten wir gefunden:

$\text{Na H CO}_3 = 2 \times 49,7 =$	99,40
$\text{Na}_2 \text{CO}_3 = 0,2 \times \frac{53}{42}$	0,25
Na Cl war nicht vorhanden	0
Differenz	0,35
	100,00

Bei einiger Übung kann man zwei solcher Bestimmungen in einer Viertelstunde machen. Auch in calcinirter Soda kann man auf diesem Wege das Bicarbonat bestimmen, doch nur, wenn sie ganz frei von Calciumverbindungen (Ca CO_3 oder Ca SO_4) ist, da diese schon bei $\frac{1}{4}$ Proc. die Resultate in unerklärlicher Weise beeinflussen. In käuflichem Bicarbonat dürfen aber ohnehin unbedingt keine Calciumsalze vorkommen, weshalb also die beschriebene Methode hier immer anwendbar ist.

Soweit also die brieflichen Anweisungen

des Herrn Sundstrom. Auf Grund derselben wurden nun von Herrn Dr. Marmier im hiesigen Laboratorium folgende Versuche durchgeführt. Als Grundlage wurde ein käufliches Bicarbonat nach der als maassgebend anzusehenden Methode analysirt, d. h. durch Bestimmung des Alkalis mit Normalsalzsäure und Methylorange, und diejenige der Gesamtkohlensäure nach Lunge und Marchlewski. Das Mittel mehrerer sehr gut stimmender Analysen zeigte 36,57 Proc. $\text{Na}_2 \text{O}$ und 51,73 Proc. CO_2 , wonach die Substanz enthält:

Na H CO_3	98,42 Proc.
$\text{Na}_2 \text{CO}_3$	0,43
Differenz (Wasser, Na Cl u. s. w.)	1,15
	100,00

Nun wurde nach Anstellung einiger Vorübungen die Substanz nach der Methode von Sundstrom untersucht mit folgenden Ergebnissen:

4,200 g verbrauchen im Mittel 49,55 cc $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure.
4,200 g verbrauchen an $\frac{1}{10}$ N.-Alkalilauge, hergestellt nach Sundstrom's Vorschrift:

$\frac{1}{10}$ N.-Alkali cc	Na H CO_3 Proc.	$\text{Na}_2 \text{CO}_3$ Proc.	Differenz Proc.
49,27	98,54	0,35	1,11
49,18	98,36	0,47	1,17
49,17	98,34	0,48	1,18
49,22	98,44	0,41	1,15
49,29	98,58	0,33	1,09
49,29	98,58	0,33	1,09
49,29	98,58	0,33	1,09
49,32	98,64	0,29	1,07
49,25	98,50	0,38	1,12
49,12	98,24	0,54	1,22
Mittel	98,48	0,39	1,13

Die 2. bis 4. Spalte enthält die aus der 1. Spalte und der alkalimetrischen Titration sich ergebenden Procentigkeiten. Das Mittel stimmt mit den oben angeführten Normalbestimmungen bis auf einen ganz unwesentlichen Unterschied überein; die Abweichungen der Einzelbestimmungen überschreiten nie 0,25 Proc. des Bicarbonats.

Man ist daher berechtigt, die Sundstrom'sche Methode als für praktische Zwecke durchaus genügend hinzustellen, und die grosse Schnelligkeit, mit der sie ausgeführt werden kann, empfiehlt sie in der That besonders zur Betriebscontrole. Herr Sundstrom erwähnt, dass bei ihm damit stündlich zweimal das Product der laufenden Fabrikation untersucht wird. Bei unseren Arbeiten darüber hat sich herausgestellt, dass diese Methode immerhin nicht zu denen gehört, welche ein Ungeübter auf den ersten Blick nach der Beschreibung richtig ausführen kann; sie erfordert denn doch gute Aufmerksamkeit und einige Übung, ehe man damit so gute Resultate wie oben erreichen kann. Insbesondere muss ich noch auf zwei

Punkte aufmerksam machen, welche sich bei Herrn Marmier's Titirungen herausgestellt haben.

1. Sundstrom empfiehlt, das Bicarbonat in einer Porzellanschale mit Wasser von 15 bis 20° zu übergiessen, dann sofort den grössten Theil der zu verwendenden Alkalilösung hinzuzusetzen, dann durch Umrühren aufzulösen und nun fertig zu titriren. Der Grund dieser Vorschrift ist natürlich die Thatsache, dass eine wässrige Lösung von Bicarbonat schnell etwas Kohlensäure verliert, um so mehr, als beim Auflösen eine Temperaturerhöhung eintritt; es soll also gleich so viel Na OH vorhanden sein, dass schon während des AuflöSENS fast alles Na HCO₃ in Na₂ CO₃ übergeht. Aber wenn man nach der Vorschrift in einer Porzellanschale arbeitet, so ist es kaum möglich zu beobachten, ob wirklich alle Substanz aufgelöst ist, da die Flüssigkeit ohnehin durch Ba CO₃ getrübt ist. Man muss deshalb jedenfalls empfehlen, in einem Becherglase zu arbeiten, so dass man dann ungelöste Körner von Bicarbonat leicht wahrnimmt.

2. Am Schlusse muss der Zusatz von Normallauge sehr langsam und unter tüchtigem Umrühren erfolgen, sonst tritt die Tüpfelreaction zu früh ein. Wenn man glaubt, dass man zu Ende sei, muss man doch noch eine bis zwei Minuten recht gut umrühren; dann muss beim Tüpfeln auf Silbernitrat der braune Fleck augenblicklich wieder erscheinen. Falls er etwas auf sich warten lässt, muss man doch wieder 1 bis 2 Tropfen Normallauge zusetzen und wieder wie oben verfahren.

Schliesslich wurden noch einige Versuche gemacht, um zu entscheiden, ob man nicht einfach mit einer gewöhnlichen Normalnatronlauge statt der von Sundstrom vorgeschriebenen mit Chlorbaryum und Ätzbaryt versetzten Lauge verwenden könne. Aber die erstere arbeitet in der That nicht gut; die Färbung mit Silbernitrat tritt zu spät ein (es wurden z. B. statt 98,42 Proc. in zwei Versuchen 98,96 und 98,78 Proc. Na HCO₃ gefunden); auch ist der Fleck mehr gelb als braun und nicht so deutlich zu unterscheiden, so dass der Begriff des „augenblicklichen“ Erscheinens nicht bestimmt festzuhalten ist. Ich würde Sundstrom's Vorschrift um so mehr empfehlen, als dabei die Lauge eine Aufnahme von Kohlensäure sofort durch Trübung zu erkennen gibt, und man bei klarer Lauge von vornherein sicher ist, dass kein Carbonat in Lösung ist. Man wird also die Alkalilauge immer klar absetzen lassen und vor jeder Versuchsreihe ihren Titer frisch bestimmen, was ja

wegen der Abwesenheit von Carbonat einfach durch Normalsäure mit jedem beliebigen Indicator geschehen kann. Selbstverständlich wird man sich am besten in bekannter Weise einer Bürette mit Zufluss von unten bedienen, die oben mit dem oberen Theile der Vorrathsflasche communicirt, während die in letztere nachströmende Luft durch Natronkalk streichen muss.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Mittheilungen aus der organisch-chemischen Technik.

Von

Ludwig Paul, Charlottenburg.

[Schluss von S. 152.]

C. Über Metol.

Vor einigen Jahren wurde zuerst von der Firma F. Hauff, Chemische Fabrik in Feuerbach, ein neuer photographischer Entwickler unter dem Namen „Metol“ in den Handel gebracht. Dieses Metol stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser leicht, in Alkohol aber schwerer löslich ist. Aus einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Wasser krystallisirt es in schönen prismatischen Krystallen. Die weitere Untersuchung des Körpers liess ihn als das schwefelsaure Salz einer secundären Base erscheinen.

1. Darstellung der Metolbase. Das Metol wird in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht und die Flüssigkeit dann mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt ein dickes, schwer erstarrendes Öl. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Besonders aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in Nadelchen, die bei 85° schmelzen.

2. Einwirkung salpetriger Säure. 5 g Metol werden in Wasser und Salzsäure gelöst und unter Kühlung Normalnitritlösung zugegeben; es wurden 27,8 cc verbraucht. Dabei entstand eine in dicken Prismen krystallisirende Nitrosoverbindung, welche die Liebermann'sche Reaction zeigt und sich gegen concentrirte Schwefelsäure wie Nitrosodimethylanilin verhielt.

3. Oxydation des Metols. 6 g Metol wurden in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter Umschütteln 50 g 84proc. Bleisuperoxyd eingetragen. Durch Ausschütteln mit Äther wurden 1,5 g Chinon erhalten. Die Identität dieses Körpers mit dem gewöhnlichen Benzoquinon wurde durch den Schmelzpunkt (114°) und die Überführung in Hydrochinon erkannt.