

Über das Verhalten von salpetriger Säure gegen Methylorange.

Von G. Lunge.

In der Zeitschrift für analytische Chemie, 41, 360, beschreibt Arndt Versuche, wonach das Methylorange durch salpetrige Säure nicht gerötet werde. Er löste 1 g reines Natriumnitrit in Wasser, fügte einen Tropfen Methylorange hinzu, kühlte mit Schnee und Kochsalz auf 0° ab und ließ $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure zufließen. Weder die ersten Tropfen der Säure, noch sogar mehrere ccm derselben änderten die gelbe Farbe der Flüssigkeit.

Wegner (ebenda, 42, 156) erweiterte die Beobachtungen von Arndt; er fand, daß eine Sodalösung, von der 100 ccm durch 10,2 ccm einer etwa $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure mit Methylorange gerötet wurden, bei Zusatz von 0,2 g Natriumnitrit selbst durch 15 ccm der Salzsäure nicht gerötet wurde, sondern eine dunkelgelbe Lösung gab; also anscheinend eine Bestätigung der Behauptung, daß sich salpetrige Säure dem Methylorange gegenüber wie eine ganz schwache Säure (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Borsäure u. s. w.) verhalte.

Diese Behauptung steht in schroffem Widerspruch zu der Angabe, die ich schon vor Jahren gemacht und in meine verschiedenen Werke über technisch-chemische Analyse aufgenommen habe, wonach salpetrige Säure, vorausgesetzt, daß man ihre zerstörende Wirkung auf das Methylorange durch die Art der Operation vermeidet, sich mit diesem Indikator ganz wie die starken Säuren verhält, also z. B. in den „Mischsäuren“, zusammen mit der Salpetersäure und Schwefelsäure, durch Titrieren mit Normallauge und Methylorange bestimmt werden kann. Selbstverständlich hatte ich diese Angabe auf Versuche gegründet, aber angesichts jener entgegenstehenden Behauptungen glaubte ich doch, die Sache nochmals vornehmen zu müssen, wobei der Widerspruch sich bald aufklärte.

Die Beobachtung von Arndt und Wegner, wonach eine Lösung von reinem Natriumnitrit, mit Methylorange versetzt, beim Einfließen von $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure keine Rötung ergibt, auch wenn man mehrere ccm Schwefelsäure verbraucht, ist nicht dadurch zu erklären, daß die salpetrige Säure, wie

Kohlensäure und andere schwache Säuren, das Methylorange nicht röte. Sie haben übersehen, daß freie salpetrige Säure das Methylorange zerstört, allerdings bei großer Verdünnung so langsam, daß man eine salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, Schwefelsäure oder Mischsäure ganz gut mit Methylorange titrieren kann, wenn man so verfährt, wie ich es im Taschenbuch für Sodaindustrie, in den Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden u. s. w. beschrieben habe, nämlich in der Art, daß man den Indikator erst gegen das Ende der Titration zusetzt, oder daß man mit Normallauge übersättigt, dann erst den Indikator zusetzt und nun auf rot zurücktitriert. Bei Arndts und Wegners Versuchen ist also der Indikator einfach zerstört und in einen gelben Farbstoff umgewandelt worden.

Folgende Versuche erweisen diesen Schluß als einwandfrei. Man gibt von einer 10-proz. Lösung von reinem Natriumnitrit etwa 5 ccm in ein Becherglas, setzt Methylorange bis zu ganz deutlicher Gelbfärbung zu und läßt nun Säure einlaufen, gleichviel, ob $\frac{1}{10}$ normal oder $\frac{1}{1}$ normal oder viel stärker. Eine Rötung tritt auch nach Zusatz eines enormen Überschusses von Säure nicht ein. Soweit stimmt dies mit Arndts und Wegners Beobachtung — nur nicht in der Beziehung, daß man sogar viel mehr Säure zusetzen kann, als zur Absättigung des Na im NaNO_2 erforderlich ist, ohne daß eine Rötung eintritt, weil eben der Indikator gar nicht mehr vorhanden ist! Nun gibt man in ein anderes Glas nur einige Tropfen der Nitritlösung, verdünnt mit ca. 50 ccm Wasser, setzt dann Methylorange zu und läßt $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure eintropfen. Der erste Tropfen ändert die Farbe in das bekannte Mischbraun, der zweite oder dritte gibt deutliches Rosa. Läßt man nun mehr Säure einlaufen, so wird die Farbe erst stark rot, bleicht aber allmählich aus, und dies geschieht plötzlich und vollständig, wenn man, neben beliebig großem Überschusse von Säure, eine starke Lösung von Natriumnitrit zusetzt, sodaß die salpetrige Säure in größerer Konzentration auftritt und ihre zerstörende Wirkung auf das Methylorange schnell ausüben kann.

Beiläufig hat R. T. Thomson, den Arndt als Gewährsmann für die angebliche Indiffe-

renz der salpetrigen Säure gegen Methylorange nennt (Chem. News 37 (1883), 135), genau dieselbe Beobachtung wie ich gemacht und vollkommen richtig durch Zerstörung des Indikators erklärt; mit einer Lösung von 0,085 g Nitrit in 100 ccm Wasser gab 0,2 ccm Normalsäure bei Methylorange eine Rosafärbung, die allmählich ausbleichte und nach einigen Minuten in blaßgelb übergegangen war.

Um gar keinen Zweifel über den Sachverhalt zu lassen, namentlich auch um zu entscheiden, ob nicht etwa die salpetrige Säure auf das Methylorange wie die halbstarken Säuren (schweflige Säure und Phosphorsäure) wirke, habe ich noch folgende Versuche angestellt. Es wurde durch starke Verdünnung von rauchender Salpetersäure eine Lösung hergestellt, welche neben Salpetersäure auch freie salpetrige Säure enthalten mußte. Wenn man diese „Mischsäure“, wie ich sie im folgenden nennen will, mit verschiedenen Indikatoren titriert, die gegen starke und schwache Säuren ein abweichendes Verhalten zeigen, so wird es sich herausstellen, zu welcher von diesen Klassen die salpetrige Säure gehört. Die Indikatoren sind ja für diesen Fall gegeben, natürlich Phenolphthalein und Methylorange. Phenolphthalein (P. P.) wird beide Säuren anzeigen, Methylorange (M. O.) nur die starke.

Zur Vergleichung versuchte ich zuerst mit einer nach bekannten Vorschriften aus Natrium und Alkohol hergestellten „kohlen säurefreien“ und beim Gebrauche in bekannter Weise durch Natronkalk geschützten Natronlauge zu arbeiten, mußte aber diesen Versuch aufgeben, da diese Lauge durchaus nicht kohlen säurefrei war und beim Titrieren mit derselben $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure ganz stark abweichende Resultate gegenüber M. O. und P. P. zeigte. Ich ging also zu klarer Barytlösung über, die gegenüber einer $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure folgendes Verhalten zeigte. Bei M. O. wurde auf die braune Zwischenfarbe titriert und stets kontrolliert, ob durch den nächsten Tropfen Säure die Farbe wieder einen deutlich rötlichen Schein annahm, dieser Tropfen aber nicht gezählt. Bei P. P. wurde der Säure soviel Barytlösung zugesetzt, daß eben die Rötung eintrat, und dann sofort so scharf wie möglich bis zur Entfärbung zurücktitriert. Der Erfolg zeigte, daß trotz größter Vorsicht die kleine Menge von Kohlensäure in dem zum Ausspülen des Glases benutzten destillierten Wasser, wohl auch in der $\frac{1}{5}$ N.-Säure selbst, ja auch in der Barytlösung selbst und die durch Aufnahme aus der Luft während des Titrierens hineingelangende CO_2 , immer einen kleinen Mehrverbrauch von Lauge bei P. P. verursachte, den man natürlich in

Rechnung ziehen muß, der übrigens trotz der unstreitig schärferen Endreaktion das P. P. überhaupt stets zu einem weniger sicheren Indikator als M. O. macht.

Für jeden Versuch wurden 40,00 ccm der Säure verwendet; beim Zurücktitrieren wurde ja noch ein wenig mehr Säure gebraucht, aber zur Erleichterung der Vergleichung ist hier alles auf 40,00 ccm umgerechnet worden. Die Ablesungen wurden auf 0,01 ccm genau gemacht (mit Schwimmer) und von einem Assistenten kontrolliert. Die Temperatur schwankte nur $\frac{1}{2}^\circ$ um 16° herum. 40 ccm brauchten mit M. O. 32,52—32,53 ccm Barytlösung (bis braun); mit P. P. 32,70—32,64 bis 32,68, im Mittel 32,67, also ein Unterschied von 0,15 mehr bei P. P.

Von der „Mischsäure“ wurden die Proben mit einer Pipette mit zwei Marken, die gemäß Kalibrierung 5,01 ccm faßte, abgemessen. Diese 5,01 ccm verbrauchten, mit M. O. kurz vor der Sättigung versetzt und sofort auf bräunlich autitriert (der nächste Tropfen gab immer deutlich rosa), 31,91—31,94, im Mittel 31,92 ccm Barytlösung. Mit P. P. auf farblos: 32,02—31,98, im Mittel 32,00, Unterschied also 0,08 ccm mehr für P. P. Das ist also noch etwas weniger als der Unterschied zwischen beiden Indikatoren bei der Titrierung von reiner Salzsäure; mithin hat ganz sicher die salpetrige Säure auf Phenolphthalein und auf Methylorange gleich stark eingewirkt.

Die „Mischsäure“ wurde nun auch noch auf oxydimetrischem Wege auf ihren Gehalt an salpetriger Säure untersucht. Man ließ sie in je 10,04 ccm warme Chamäleonlösung vom Wirkungswerte 0,000785 g Sauerstoff pro ccm bis zur Entfärbung einlaufen und verbrauchte dafür 27,15—27,16 ccm der Mischsäure. Das Chamäleon entspricht pro

$$\text{ccm: } \frac{0,000785 \times 47}{16} = 0,002294 \text{ g HNO}_2,$$

also 10,4 ccm desselben = 0,02303 g HNO_2 . Dies entspricht genau 2,00 ccm meiner Barytlösung, denn diese ist äquivalent mit 0,01153 g HNO_2 pro ccm. Im Verhältnisse von $\frac{5,01 \times 2,00}{27,15}$ hätte die salpetrige Säure

in den verwendeten 5,01 ccm Mischsäure einen Mehrverbrauch von 0,37 ccm Barytlösung bei Phenolphthalein gegenüber Methylorange verursachen sollen, während gar kein Mehrverbrauch eintrat. Bei der von mir angewendeten peinlichen Sorgfalt und dem Umstande, daß eine ganze Anzahl von Nebenversuchen des Assistenten ganz das Gleiche zeigten, kann ich sagen, daß ein Zehntel des erwähnten Unterschiedes meiner Beobachtung unmöglich hätte entgehen können.

Um ganz sicher zu gehen, wurde eine neue „Mischsäure“ mit weit größerem Gehalt an salpetriger Säure durch Zusatz von Natriumnitrit zu der vorigen bereitet. Von dieser neuen Mischsäure wurden für 20 ccm des Chämaleons 5,33 ccm verbraucht, die also 0,04606 g HNO_2 entsprachen, was = 3,99 ccm der Barytlösung ist. Zu den folgenden Versuchen wurde immer 5,00 ccm der neuen Mischsäure gebraucht, deren Salpetersäuregehalt $\frac{5 \times 3,99}{5,33} = 3,74$ ccm Barytlösung entspricht. Dies müßte also der Unterschied zwischen den mit P. P. und den mit M. O. verbrauchten ccm sein, wenn letzteres nicht von der salpetrigen Säure gerötet würde. In Wirklichkeit verbrauchte ich bei mehreren Versuchen für 5 ccm der Mischsäure 25,88 ccm bei P. P., 25,91 ccm bei M. O.

Hiermit ist definitiv die Richtigkeit meiner früheren Angabe erwiesen, wonach die salpetrige Säure auf Methylorange wie die starken Mineralsäuren wirkt, solange sie nicht den Farbstoff zerstört hat, was man durch starke Verdünnung, Zusatz des Indikators ganz kurz vor der Sättigung und schnelles Austitrieren verhüten kann.

Verteilung von Gas und Flüssigkeit in den Transportgefäßen für verflüssigte Gase.

Von A. Lange, Nieder-Schöneweide.

In dem englischen Bericht, der 1896 über die Vorkehrungen zur Verhinderung von Stahlflaschenexplosionen erstattet wurde, ist auf die Gefährlichkeit des Flüssigkeitsdruckes in jenen Flaschen hingewiesen und angegeben, daß die Flaschen, um dieser Gefahr vorzubeugen, nur zu vierfüntel mit Flüssigkeit gefüllt werden. Harpf¹⁾ gibt in seiner 1900 erschienenen Monographie über flüssiges Schwefeldioxyd an, daß bei Einhaltung der nach den Transportbedingungen der kontinentalen Eisenbahnen zulässigen Maximalfüllung $\frac{7}{8}$ des Flaschenraumes von der Flüssigkeit eingenommen werden. Gelegentlich der Untersuchung flüssiger Kohlensäure²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß vorschriftsmäßig gefüllte Flaschen schon bei 22° vollständig mit Flüssigkeit angefüllt sind. Es schien mir nicht uninteressant festzustellen, wie sich Flüssigkeit und Gas in den Transportflaschen

bei verschiedenen Temperaturen verteilen, wenn die Flaschen mit den zulässigen Maximalfüllungen beschickt sind.

1. Kohlensäure.

10 kg CO_2 sind in eine Flasche von 13,4 l Inhalt eingefüllt.

Temperatur ° C.	Flüssigkeit Gewicht in kg	Gas Gewicht in kg	Flüssigkeit Volumen in Litern	Gas Volumen in Litern	Der Gasraum be- trägt vom Gesamt- raum Proz.
— 30	9,858	0,142	9,56	3,84	28,6
— 25	9,836	0,164	9,64	3,76	28,0
— 20	9,816	0,184	9,82	3,58	26,8
— 15	9,796	0,204	9,99	3,41	25,4
— 10	9,774	0,226	10,16	3,24	24,1
— 5	9,757	0,243	10,44	2,96	22,1
0	9,742	0,258	10,72	2,68	20,0
5	9,730	0,270	11,00	2,40	17,9
10	9,731	0,269	11,39	2,01	15,0
15	9,783	0,217	12,03	1,37	10,2
20	9,923	0,077	13,00	0,40	3,0

Das Gewicht der Flüssigkeit ist berechnet nach der Formel

$$G_1 = \frac{Gv_2 - V}{v_2 - v_1}$$

worin $G = 10$ kg, $V = 13,4$ l und v_1 und v_2 die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Gas bedeuten und für die berechneten Temperaturen der Tabelle von Mollier³⁾ entnommen sind. Die Zahlen der letzten Spalte ergaben sich identisch bei Benutzung der Zahlen für das spezifische Volumen der Flüssigkeit, sowie des Gases.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß sich der Gasraum der Transportflasche mit steigender Temperatur dauernd verkleinert, bis die Flasche ganz mit Flüssigkeit angefüllt ist. Das Gewicht der im Gasraum enthaltenen Kohlensäure wird aber immer größer, bis eine Temperatur von + 5° erreicht worden ist. Es muß also beim Anwachsen der Temperatur von — 30 bis + 5° ein Teil der flüssigen Kohlensäure vergasen, um den kleiner werdenden Gasraum mit dem für die erhöhte Temperatur gesättigten Gase zu füllen. Zwischen 5 und 10° tritt nur eine Ausdehnung der vorhandenen Flüssigkeit und eine Zusammenpressung des Gases ein, denn die Gewichte beider bleiben so, wie sie bei 5° waren. Über 10° vergrößert sich sowohl das Gewicht wie der von der Flüssigkeit eingenommene Raum, bis die Flasche vollständig mit flüssiger Kohlensäure angefüllt ist. Bei 15° sind die in der Flasche enthaltenen Gewichtsmengen flüssiger und gasförmiger Kohlensäure die gleichen wie bei etwa — 11,5°; die dazu gehörigen Gasräume betragen aber 10 bez.

¹⁾ Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Ahrens), Bd. 5, Heft 7—10.

²⁾ Chemische Industrie 1900, 530.

³⁾ Zeitschr. für d. ges. Kälte-Industrie 1895, 69.