

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 8.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nchf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Königstr. 33—37. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

Inhalt: G. Lunge: Beiträge zur chemisch-technischen Analyse (Fortsetzung) 225; — E. Jordis und W. Meyer: Über Salze des Antimons mit organ. Säuren II (Schluß) 236; — W. Fahrion: Zur Kenntnis des Kolophoniums 239; — Referate: Agrikultur-Chemie 241; — Chemie der Nahrungs- und Genußmittel; Apparate und Maschinen 244; — Brennstoffe 243; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie; Zuckerindustrie; Gärungs-gewerbe 244; — Firnisse, Lacke, Harze; Atherische Öle und Riechstoffe; Farbenchemie 245; — Faser- und Spinnstoffe 246; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 247.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil: Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Neu-York, Wien 248; — Die chemische Industrie in Italien 1902 249; — Heinrich Caros siebzigster Geburtstag; Patentliste 250; — Neue Bücher 254.

Vereinsnachrichten: Hamburger Bezirksverein 254; — Hannoverscher Bezirksverein; Oberschlesischer Bezirksverein 255; — Mitgliederverzeichnis 256.

Badische Anilin- und Soda-fabrik, Reaktivierung un-wirksam gewordener Pla-tinkontaktmasse 244.

— Reinigung von synthe-tischem Indigo 246.

W. Burkhard, Sicherheits-ventil 243.

W. Fahrion, Zur Kenntnis des Kolophoniums 239.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Dar-stellung von Trimethyl-cyklohexenoncarbonsäure-ester 245.

W. R. Gentzen u. L. Roth, Gewinnung von für die Spiritusfabrikation ver-wendbaren Maischen aus Pflanzen u. pflanzlichen Abfällen 244.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Dar-stellung von bläulich-olivgrünen bis oliv-gelb-braunen schwefelhalti-gen Farbstoffen 246.

O. Gotsche, Apresen von Rübenschnitteln u. dgl. 244.

Hartmann & Co., Färben von Textilmaterial mit kreisender Flotte 248.

E. Jordis, Über Salze des Antimons mit organisch. Säuren II 236.

Kalle & Co., Darstellung von Azofarbstoffen, die einen Pseudo-Azimidobenzolrest enthalten 245.

— Darstellung von Azin-derivaten 246.

F. Könitzer, Schleuder-maschine für Färberei-zwecke 247.

C. Leuchs & Co., Herstel-lung von Farbstiften 245.

G. Lunge, Beiträge zur chemisch-technischen Analyse II 225.

A. Menger, Nachweis der Gallusgerbsäure auf der Faser 246.

W. Meyer, s. E. Jordis.

A. Müller, Filtrierbehälter 242.

A. Neumann, u. F. Röder, Vakuumkocher mit im Innern angeordnetem Heizsystem 244.

M. Orwin, Fibre und Sisal 246.

F. Paul jun., u. A. F. Gund-lack, Carburierkammer mit einem festen Luft-zuführungsrohr und loser Röhrenkappe 243.

L. Ritter, Vorratsreservoir bei Flüssigkeitsbehältern, welche periodisch ent-leert werden 243.

E. Simoneton, Flächen-filter mit Filtertaschen 242.

E. Vasseux, Gewinnung von stickstoffhaltigen Dünger aus Melasse-schlempe 241.

Vereinigte Gelatine- usw. Fabriken A.-G., Hoch-glanz auf Gelatine und Gelatoidfolien 242.

Beiträge zur chemisch-technischen Analyse.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 23./12. 1903.)

(Fortsetzung.)

III. Ursubstanzen für Alkalimetrie und Acidimetrie.

Von den vielen für diesen Zweck vor-geschlagenen Substanzen scheinen sich in neuerer Zeit neben der seit alter Zeit ge-brauchten Soda namentlich zwei einer größeren Verbreitung zu erfreuen, die allerdings vor der Soda den Vorzug haben, daß sie gleich-zeitig auch für andere Zwecke dienen können, nämlich die eine für die Jodometrie, die andere für die Titerstellung des Chamäleons. Diese sind das Kaliumbijodat und das Kalium-retroxalat. Ich stellte mir demnach die Auf-gabe, diese Körper auf ihre Verwendbarkeit und Zuverlässigkeit in obiger Hinsicht zu

prüfen, und zog dann noch das von Sörensen dringend empfohlene Natriumoxalat mit zu.

A. Kaliumbijodat.

Meineke (Chem.-Ztg. 1895, 2) hat behauptet, daß man aus renommierten Chemi-kalienhandlungen dieses Präparat außer-ordentlich rein und gleichmäßig beziehen könne. Er fand in zwei Proben aus ver-schiedenen Jahren 100,000 und 100,003% Bijodat und spricht sich dahin aus, daß „die ausnehmend große Reinheit dieses jeder-zeit käuflichen Präparates den im Dienste des praktischen Lebens stehenden Chemiker der große Sorgfalt erfordernden eigenen Dar-stellung der Verbindung überhebt“.

Ganz andere Erfahrungen hat freilich Jul. Wagner gemacht (Maßanal. Studien S. 60). Er fand bei Handelspräparaten Abweichungen von 1,25—3,00% von dem theoretischen Wirkungswerte, und zwar teils zu viel, teils

zu wenig. Die Präparate haben einmal Trijodat, ein anderes Mal Jodat enthalten. Von ihm selbst aus Kaliumjodat und Jodsäure bereitete oder aus käuflichen Präparaten umkristallisierte Salze verhielten sich bedeutend besser. Das käufliche Bijodat direkt anzuwenden, ist nach Wagner im direkten Gegensatz zu Meineke durchaus unzulässig. Auch darin widerspricht er Meineke, daß man nicht, wie dieser vorschreibt, das Salz bei 100—120° trocknen dürfe, da es schon bei 90° eine Zersetzung erleide; man solle es über Schwefelsäure im Vakuum trocknen.

Wagners Untersuchung des Bijodats geschah übrigens nicht in alkalimetrischer, sondern oxydimetrischer Richtung (gegenüber Thiosulfat).

Die in meinem Laboratorium ausgeführten Versuche wurden zunächst zu dem Zwecke angestellt, das Kaliumbijodat als Ursubstanz für die Alkalimetrie zu untersuchen, und zwar in Vergleichung mit reiner und nach richtigen Grundsätzen getrockneter Soda. Mit dieser wurden unter Anwendung größter Sorgfalt, genau kalibrierter Apparate, Einhaltung fast identischer Temperaturen während der Arbeit, oder aber Korrektur für kleine Temperaturdifferenzen usw. eine $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäuren hergestellt und auf diese wieder eine $\frac{1}{5}$ -n.-Lauge eingestellt. Dann wurde mit dieser Lauge das Kaliumjodat untersucht. Solcher Versuchsreihen wurden in einem Zwischenraume von sechs Monaten von zwei ganz unabhängigen Beobachtern in meinem Privatlaboratorium und unter meiner Mitwirkung durchgeführt. Das Bijodat stammte aus zwei der ersten deutschen Fabriken (Merck und Kahlbaum) und wurde zu verschiedenen Zeiten in gewissen Mengen bezogen.

Bei der ersten Versuchsreihe zeigte die mit Methylorange auf Soda eingestellte $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure in sechs Versuchen den Koeffizienten 0,9998 ($\pm 0,0005$), konnte also als wirklich $\frac{1}{5}$ -n. angesehen werden. Die entsprechende Natronlauge zeigte den Koeffizienten 1,0004 ($\pm 0,0002$).

a) Käufliches „Kal. bijod. chemisch rein“, drei Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, verbrauchte mit Methylorange stets zu wenig Natronlauge. Angewendete Mengen 3—4 g, Koeffizienten für die Lauge (das Präparat angenommen als reines KHJ_2O_6) 1,0031—1,0032—1,0037—1,0039, Mittel 1,0035.

b) Dasselbe Bijodat, 1 $\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbad-Trockenschrank (97—98°) gehalten, zeigte einen etwas höheren Wert, denn der Koeffizient der Lauge war 1,0026—1,0029.

c) Dasselbe Präparat umkristallisiert, im Vakuum 24 Stunden getrocknet, Koeffizient der Lauge 1,0048—1,0052.

d) Das umkristallisierte Präparat ca. 1 $\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbad-Trockenschrank. Koeffizient 1,0027—1,0030.

e) Das käufliche Bijodat mit Zusatz von 2% Jodsäure umkristallisiert, wie oben bei ca. 98° getrocknet, Koeffizient 1,0048—1,0040.

f) Dasselbe nochmals 1 $\frac{1}{2}$ Stunden bei ca. 98° getrocknet, Koeffizient 1,0045—1,0042.

Demnach scheint das Kaliumbijodat auf keinem Wege von theoretischem Wirkungswert gegenüber Methylorange erhalten werden zu können; dieser ist stets 0,3—0,55% zu schwach. Eine merkliche Zersetzung bei 98° konnte nicht beobachtet werden.

Nun wurde als Indikator Phenolphthalein eingeführt. Die Natronlauge war ein wenig kohlen säurehaltig und zeigte deshalb beim Titrieren in der Kälte nur den Koeffizienten 0,9802 (gegenüber 1,0007 mit Methylorange). Genau derselbe Koeffizient kam mit dem Bijodat im Versuch e heraus, nämlich 0,9800. Wird aber kochend titriert, so kommt der Koeffizient der Lauge mit Bijodat und Phenolphthalein auf 0,9995—0,9998, also fast genau richtig.

Bei der zweiten Versuchsreihe diente eine ebenfalls gegen Soda gestellte $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure vom Koeffizienten 1,0002, und eine Lauge vom Koeffizienten 0,9997. Bei den ersten Versuchen wurde je 3—4 g Bijodat verschiedener Provenienz (A und B) mit Methylorange titriert.

a) A. Drei Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gab für die Natronlauge die Koeffizienten 1,0034—1,0028.

b) A. 1 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 96—98° getrocknet; Koeffizienten 1,0034—1,0034.

c) B. 1 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 98° getrocknet, Koeffizienten 1,0044—1,0037.

Da hierdurch, in voller Übereinstimmung mit der früheren Versuchsreihe, festgestellt war, daß Kaliumbijodat gegenüber Natronlauge mit Methylorange stets einen um 0,3—0,4% zu niedrigen Wirkungswert zeigt, so wurde nunmehr mit reiner Jodsäure operiert. Auch diese zeigte für die Natronlauge mit Methylorange folgende Koeffizienten: 1,0041—1,0037—1,0029—1,0031—1,0033, Mittel 1,0031, also wieder 0,3% zu geringen Wirkungswert.

Zur völligen Entscheidung der Frage wurde nun noch mit Phenolphthalein bei längerem Kochen titriert. Gegenüber Soda zeigte die Salzsäure hier 0,9999—1,0002, Mittel 1,0001, also wie bei Methylorange.

Mit Bijodat zeigte die $\frac{1}{5}$ -n.-Natronlauge:

d) Präparat A bei 98° getrocknet 0,9998—1,0004—1,0005;

e) Präparat B bei 98° getrocknet 0,9976—1,0028—0,9975—1,0001—0,9939.

f) Reine Jodsäure bei 98° getrocknet 1,0011—1,0029—1,004—0,9999.

Mittel aller zwölf Versuche: 0,99975 (beim kalten Titrieren nur 0,9800).

Demnach waren die Titrationen des Bijodats und der Jodsäure mit Phenolphthalein in der Hitze (wo also der geringe Kohlensäuregehalt der Natronlauge nicht in Wirkung trat) im Durchschnitte dem wahren Wirkungswerte der Natronlauge, wie er gegenüber Salzsäure = 0,9997 ermittelt worden war, in der Tat gleich, aber die Einzelresultate weichen hiervon ziemlich stark (um $\pm 0,3\%$) ab.

Aus beiden Versuchen geht unbedingt folgendes Resultat hervor. Die Jodsäure und ihr saures Kaliumsalz verhalten sich gegenüber Methylorange nicht wie die ganz starken Mineralsäuren, sondern schon ein wenig schwächer, indem der Neutralisationspunkt dabei um 0,3% zu früh angezeigt wird. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen über die Avidität der Jodsäure. Nach Ostwald ist bei 25° die Leitfähigkeit von 2 Gramm-Mol. HCl 331, HClO₃ 331, HClO₄ 334, HBr 341, HBrO₃ 337, HJ 341, H₂SO₄ 364, aber von HJO₃ nur 181.

Gegenüber Phenolphthalein verhält sich die Jodsäure und das Bijodat wie zu erwarten, normal, aber man muß hier unbedingt in der Hitze titrieren und ziemlich viele Versuche anstellen, da die Einzelversuche keine sehr genaue Übereinstimmung zeigen.

Der Endschluß wird also folgender sein müssen: Kaliumbijodat ist als alkalimetrische Ursubstanz mit Methylorange nicht zu gebrauchen, da es einen etwas zu geringen Wirkungswert zeigt. Mit Phenolphthalein erhält man den richtigen Wirkungswert, falls man ein besonders gereinigtes Salz anwendet; man muß aber dabei die Natronlauge im Kochen titrieren, ohne dabei sehr gut übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten. Mit Barytlösung könnte man ja auch bei Phenolphthalein kalt titrieren, aber diese wird sicher wenigstens im Laboratorium des technischen Chemikers die Natronlauge in der Acidimetrie nicht verdrängen, schon deshalb, weil man sie nicht genau normal einstellen kann. Das Kaliumbijodat hat daher um so weniger Berechtigung, als Ursubstanz die um so viel billigere und dabei weitaus zuverlässigere Soda zu ersetzen, als man eben nicht,

wie es nach Meineke viele Chemiker annehmen, das aus renommierten Handlungen bezogene Salz als „analytisch rein“ annehmen darf, sondern es selbst weiter reinigen und dann erst noch durch Vergleichung mit einer anderweitig, d. h. praktisch auf Soda eingestellten Säure und Lauge auf wirkliche Reinheit untersuchen muß. Das ist doch aber für eine „Ursubstanz“ widersinnig. Auch für die Jodometrie sollte nach obigem das Kaliumbijodat nur dann verwendet werden, wenn man es durch auf Salzsäure und schließlich auf reine Soda gestellte Natronlauge kontrolliert hat. Das Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum oder bei 98° im Wasserbad-Trockenschrank gibt gleiche Resultate.

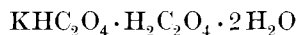
B. Kaliumtetroxalat.

Auch diese Substanz ist sehr häufig als Ursubstanz für Alkalimetrie (und Oxydometrie) verwendet worden, indem man ihr gegenüber der Schwierigkeit, Oxalsäure von vollständiger Reinheit und genau richtigem Kristallwassergehalte zu erhalten, die Eigenschaft zuschrieb, sich leicht im Zustande völliger Reinheit und von ganz konstantem Wassergehalte oder aber wasserfrei herstellen zu lassen.

Allerdings haben verschiedene Chemiker (Wells, Z. anal. Chem. 32, 452; Hinmann, ebend. 33, 456; Bornträger, ebend. 31, 43; Dupré und Kupfer, Diese Z. 352, 1902) gefunden, daß weder das käufliche „chemisch reine“, noch das nach Vorschrift selbst hergestellte und mehrfach umkristallisierte Kaliumtetroxalat wirklich rein sei, vielmehr Abweichungen von + 0,75 bis — 2,0% vom wahren Gehalte zeige und noch dazu bei der Aufbewahrung Veränderungen erleide, die den Fehler noch schlimmer machen.

Anderseits sind aber Jul. Wagner und ganz neuerdings O. Kühling (Diese Zeitschr. 1030, 1903) für das Kaliumtetroxalat eingetreten, beide allerdings unter der Voraussetzung, daß man nicht das „chemisch reine“ Präparat der Handlungen anwende, sondern es ganz genau nach den von ihnen angegebenen (voneinander abweichenden) Vorschriften selbst darstelle.

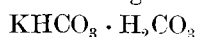
Auf dem Berliner Kongresse berichtete ich über folgende in meinem Laboratorium unter meiner persönlichen Mitwirkung angestellte Versuche. Ein „chemisch reines“ Präparat des Handels konnte bei keiner Temperatur oder auch im Exsikkator genau von dem der Formel



entsprechenden Wassergehalte erhalten werden. Bei 100° getrocknet, verliert es das Kristall-

wasser, aber wird doch nicht „chemisch reines“ Tetroxalat. Die gewichtsanalytische Kaliumbestimmung (als Sulfat) ergab 17,76 bis 17,80 statt 17,94%, also um 0,9% des Gesamtbetrages zu wenig. Die gewichtsanalytische Oxalsäurebestimmung (Fällung von Calciumoxalat und Wägen als CaO) ergab 82,43—82,23, im Mittel 82,33 statt 82,52% Oxalsäure, also um 0,3% zu wenig. Wie zu erwarten, weichen die Werte der Gewichtsanalyse zu sehr voneinander ab, als daß man diese, ohnehin zu zeitraubende Methode zur Untersuchung der „Ursubstanz“ verwenden könnte. Selbstverständlich kann man diese Substanz nicht mit Methylorange titrieren; es wurde also durchweg mit Phenolphthalein unter anhaltendem Kochen gearbeitet.

Es wurden nun verschiedene Versuchsreihen angestellt, in der Art, daß eine $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure auf reine Soda gestellt und mit dieser wieder $\frac{1}{5}$ -n.-Natronlauge hergestellt wurde, mit der dann das Kaliumtetroxalat titriert wurde. Die im folgenden angegebenen Koeffizienten beziehen sich alle auf den scheinbaren Wirkungswert (Koeffizienten), den die $\frac{1}{5}$ -n.-Lauge gegenüber dem Tetroxalat unter der Annahme zeigte, daß dieses die theoretische Zusammensetzung



habe.

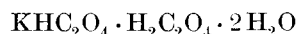
a) Tetroxalat bei 98° 1½ Stunden getrocknet; Koeffizienten 1,1397—1,1155. Augenscheinlich war also das Präparat noch stark wasserhaltig.

b) Tetroxalat bei 120—124° zwei Stunden getrocknet. Konstantes Gewicht war nicht zu erhalten; augenscheinlich wurde bei dieser Temperatur schon Oxalsäure verflüchtigt, was schon durch den Geruch bemerkbar war und durch Bestimmung des Kaliums bestätigt wurde (18,08—18,02 statt 17,94%). Koeffizienten der Natronlauge: 1,0061—1,0053—1,0051. Also ist das Präparat wieder zu schwach, was nach dem Gesagten leicht verständlich ist.

c) Tetroxalat drei Stunden bei 100 bis 103° getrocknet. Auch bei dieser Temperatur konnte man schon einen schwachen sauren Geruch wahrnehmen, und blaues Lackmuspapier wurde in der Atmosphäre des Trockenschrankes nach einiger Zeit deutlich gerötet. Hier wurde nun etwas zuviel Natronlauge gebraucht (Koeffizienten 0,9920—0,9923—0,9921), wonach das Präparat übersauer sein mußte.

d) Nicht besser fuhr ich mit der von Meineke gegebenen Vorschrift, das Tetroxalat einige Wochen im Vakuum über

Schwefelsäure zu lassen und dann als ein Salz mit genau zwei Mol. Kristallwasser anzusehen. Nach dreiwöchentlichem Stehen im Exsikkator wurde das Salz zur Titration verwendet, verbrauchte dann aber, auf die Formel



bezogen, viel zu viel Natronlauge (Koeffizient derselben 0,9787—0,9784), hatte also augenscheinlich schon ziemlich viel Kristallwasser verloren.

Auf keinem dieser Wege gelingt es also, ein Kaliumtetroxalat von bestimmter Zusammensetzung mit oder ohne Kristallwasser herzustellen.

Später und direkt veranlaßt durch Briefwechsel mit Herrn Prof. Jul. Wagner, der mir seine damals noch nicht veröffentlichte Methode zur Darstellung eines absolut reinen und nach dem Trocknen an der Luft auch in bezug auf Wassergehalt durchaus beständigen Tetroxalats ausführlich beschrieb, wurden nun weitere Versuche angestellt, dieses Mal aber, um die bekannten Übelstände des anhaltenden Kochens zu vermeiden, in der Kälte mit Barytlösung gearbeitet, die auf eine mit Soda eingestellte $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure eingestellt war.

Nach der Vorschrift von Jul. Wagner wurden 105 g ganz reine Oxalsäure und 50 g neutrales Kaliumoxalat in heißem Wasser einzeln aufgelöst, filtriert, die warme Oxalatlösung langsam in die Oxalsäurelösung eingegossen gekocht und zum Kristallisieren gestellt. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, dreimal mit destilliertem Wasser nachgewaschen, wieder aufgelöst, unter Zusatz von 2 g Oxalsäure und wieder erkalten gelassen. Hierbei wurde nach zwei verschiedenen Methoden gearbeitet; a) unter Umrühren, um kleinere Kristalle zu erhalten, b) langsam erkalten gelassen, um größere Kristalle zu erzielen. In beiden Fällen wurde die Mutterlauge abgesaugt, die Kristalle viermal mit destilliertem Wasser unter Absaugen nachgewaschen, auf mehrfach gewechseltem Fließpapier zwischen Tontellern getrocknet und auf Fließpapier an einem vor Staub geschützten Orte längere Zeit, unter öfterem Umrühren, aufbewahrt. Vor dem Gebrauche wurde die Substanz immer wieder gut durchgemischt und für jede Probe etwas über 0,6 g davon abgewogen, in 30 g warmem Wasser aufgelöst und mit der Barytlösung und Phenolphthalein kalt titriert.

Von der Barytlösung wurden auf je 40,09 ccm einer gegen Soda genau eingestellten $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure (Indikator Phenol-

phtalein) verbraucht: 32,00—32,64—32,68; ihr Titer war also $1,2270 \times \frac{1}{5}$ -normal. Eine $\frac{1}{5}$ -n.-Barytlösung entspricht an Tetroxalat:

$$\frac{254,2}{3 \times 5} = 0,01695,$$

also unsere Barytlösung $0,01695 \times 1,2270$ g wirklichem Kaliumtetroxalat. Die verbrauchte Barytlösung ist im folgenden stets auf wirkliche $\frac{1}{5}$ -normale, 1 ccm = 0,01695 Tetroxalat, umgerechnet.

a) Kleine Kristalle.

1. Getrocknet vom 15.—19. Mai (4 Tage). In vier Proben zeigt 1 ccm Barytlösung 0,01711 g Tetroxalat, mit Abweichungen von $\pm 0,00004$; also 0,97% zu viel Tetroxalat.

2. Getrocknet vom 15.—22. Mai (8 Tage). Drei Proben, 1 ccm Barytlösung = 0,01708, mit Abweichungen von $\pm 0,00003$; zeigt also 0,78% Tetroxalat zu viel.

3. Getrocknet vom 15.—25. Mai (11 Tage). Drei Proben, 1 ccm Barytlösung = 0,01707, mit Abweichungen von $\pm 0,00003$; zeigt also 0,72% Tetroxalat zu viel.

4. Getrocknet vom 15. Mai — 12. Juni (27 Tage). Sechs Proben, 1 ccm Barytlösung = 0,01703, mit Abweichungen von $\pm 0,00002$; also 0,46% Tetroxalat zu viel.

b) Große Kristalle.

Getrocknet vom 24. Mai — 24. Juni (31 Tage). 1 ccm Barytlösung = 0,01701 (Abweichungen $\pm 0,00005$); zeigt also immer noch 0,34% zu viel Tetroxalat.

Es gelingt demnach auch bei längerem Liegen an der Luft nicht, nach Wagners Vorschrift ein der Formel genau entsprechendes Tetroxalat zu erhalten; es bleibt immer ein keineswegs zu vernachlässigender Überschuß von Wasser dabei zurück.

Ich hatte also hier nicht, wie Kühling a. a. O. anführt, das Tetroxalat über Schwefelsäure getrocknet, sondern hatte es genau nach Wagner behandelt.

Kühling selbst geht von einer durch Umkristallisieren aus Salzsäure und dann aus dest. Wasser völlig gereinigten Oxalsäure aus, von der eine kalt gesättigte Lösung hergestellt wird. Den vierten Teil derselben versetzt man mit einem Tropfen Phenolphthalein und mit frisch bereiteter Lösung von aus Alkohol umkristallisiertem Kaliumhydroxyd, bis eben Rötung eintritt, gießt die anderen drei Viertel der Oxalsäurelösung zu, bringt den entstehenden Niederschlag durch Erwärmen wieder zur Lösung, läßt gestört kristallisieren, saugt das Kristallmehl auf einem gehärteten Filter scharf ab, kristallisiert es in derselben Weise zwei- bis

dreimal gestört um und läßt es über Filtrierpapier abtrocknen, was nach zwei Tagen beendet ist. Er untersucht das Präparat nicht alkalimetrisch, sondern oxydimetrisch, durch seine Wirkung auf eine ca. $\frac{1}{16}$ -normale Lösung von reinem Kaliumpermanganat, das seinerseits auf eine Thiosulfatlösung gestellt war, deren Titer durch reines Jod (nach Cl. Winklers Methode hergestellt) ermittelt wurde. Die Berechnung von Kühlings Resultaten zeigt Abweichungen der Beobachtungen untereinander von 0,07 — 0,35% von dem aus den Umsetzungen $\text{Jod} \rightarrow \text{Thiosulfat} \rightarrow \text{Permanganat} \rightarrow \text{Tetroxalat}$ aus dem Jod berechneten Mengen. Der Grad der Übereinstimmung ist genügend für oxydimetrische Messungen, aber für die Alkalimetrie darf man mehr verlangen.

In meinem Laboratorium wurde genau nach Kühlings Vorschrift, unter sorgfältigster Beachtung derselben, eine größere Menge Kaliumtetroxalat dargestellt und sieben Tage lang zwischen Fließpapier getrocknet. Es wurde dann zur Titrierung einer Barytlösung gebraucht, die in sorgfältigster Weise mit einer von zwei verschiedenen Beobachtern mit Soda und drittens mittels Gewichtsanalyse mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{5000}$ des Wertes genau eingestellten Salzsäure verglichen worden war, wie dies am Schlusse des Abschnittes III. D beschrieben werden wird. Der wirkliche Baryttiter war von einem Beobachter = 1,2569, vom anderen = $1,2570 \times \frac{1}{10}$ -normal gefunden worden. Der mit Kühling'schem Tetroxalat (je 0,7—0,8 g) gefundene scheinbare Titer war: 1,2643—1,2642—1,2639—1,2640 $\times \frac{1}{10}$ -normal. Demnach haben wir von Tetroxalat statt 100: 100,57, Tle. gebraucht, d. h. es ist 0,57% über den theoretischen Wassergehalt vorhanden.

Dies stimmt, wie wir unter V. B sehen werden, mit den Ergebnissen der oxydimetrischen Analysen so nahe überein, daß wir nicht anders können als erklären: weder das nach Jul. Wagners, noch das nach Kühlings Vorschrift von Dritten dargestellte Kaliumtetroxalat erfüllt die Eigenschaften einer zuverlässigen Ursubstanz für Alkalimetrie (oder Oxydimetrie), daß sie nämlich bei Befolgung der veröffentlichten Vorschriften überall die gleichen Resultate ergeben müsse.

Stellen wir zum Schlusse die mit derselben ca. $\frac{1}{5}$ -n.-Säure durch verschiedene Ursubstanzen erhaltenen Werte zusammen, wobei wir aus den späteren Abschnitten noch Soda und Natriumoxalat heranziehen. Folgende Koeffizienten wurden erhalten, denjenigen mit Soda = 100 gesetzt:

	Mit Methyl- orange	Mit Phenol- phtalein
a) Soda	100,00	100,00
b) Natriumoxalat nach Sørensen	100,10	100,10
c) Kaliumtetroxalat nach Wagner grobkörnig 31 Tage getr.	—	100,34
d) desgl. feinkörn. 4 Tage getr.	—	100,97
e) desgl. feinkörn. 7 Tage getr.	—	100,78
f) desgl. feinkörn. 10 Tage getr.	—	100,72
g) desgl. feinkörn. 28 Tage getr.	—	100,46
h) desgl. n. Kühlen 7 Tage getrocknet . .	—	100,57.

Nur a) und b) stimmen gut, alle übrigen, d. h. alle und jede Art von Kaliumtetroxalat, geben viel zu hohe Resultate.

C. Natriumoxalat.

Diese Verbindung ist von S. P. L. Sørensen in einer Reihe von Mitteilungen an die Zsch. f. anal. Ch. (36, 639; 42, 333 und 512) auf das wärmste als Grundlage der Acidimetrie sowohl, als auch der Oxydimetrie empfohlen worden.

Die Beschreibung seiner Versuche erweckt den Eindruck, daß sie mit ungewöhnlich großer Genauigkeit angestellt worden seien, und eine besondere Empfehlung des von ihm empfohlenen Präparates ist, daß man es nicht nur nach seiner Beschreibung selbst herstellen, sondern auch in tadelloser reiner Beschaffenheit nach seinen Angaben herstellt von Kahlbaum beziehen und dann ohne weiteres als Titersubstanz verwenden kann, da es nicht hygroskopisch ist. Von Verwitterung kann nicht die Rede sein, da das Salz wasserfrei kristallisiert, und dies verbürgt ihm von vornherein einen erheblichen Vorzug vor kristallwasserhaltigen Verbindungen wie Oxalsäure, Kaliumtetroxalat u. dergl. m. In der letzten der erwähnten Mitteilungen gibt Sørensen Vorschriften zur Prüfung auf alle hier möglichen Verunreinigungen.

Das neuerdings speziell nach Sørensens Vorschrift mit Alkohol gefüllte und bei 240° getrocknete Natriumoxalat, von Kahlbaum bezogen, erwies sich mir in der Tat als praktisch wasserfrei. Drei Proben von je 3–4 g, im Trockenschrank 2½ Stunden behandelt und im Exsikkator zwei Stunden erkalten gelassen, verloren nur 0,1–0,2 mg an Gewicht. Sørensen empfiehlt übrigens

zur größeren Sicherheit dieses Verfahren, also Trocknen im Wasserbad-Trockenschrank, einzuschlagen.

Für die Acidimetrie wird das Salz in der Art verwendet, daß man es im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel vorsichtig erhitzt, worauf in ¼–½ Stunde das Oxalat in Karbonat übergegangen ist, mit ein wenig Kohle, die man durch stärkeres Erhitzen bei halb bedecktem Tiegel verbrennt. Man durchfeuchtet den Inhalt desselben, zersetzt ihn in einem hohen Becherglase mit ein wenig mehr als der erforderlichen Menge der einzustellenden Säure, aus der Bürette abgemessen, kocht zur Austreibung der Kohlensäure, setzt Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit einer Natronlauge zurück, deren Stärke gegenüber der Säure bekannt ist. Da das Äquivalent des Natriumoxalats

$$= \frac{134,1}{2} = 67,05$$

ist, so entspricht 1 ccm einer 1/5-n.-Säure:

$$\frac{67,05}{5} = 13,41 \text{ mg}$$

der Titersubstanz, oder 1 g Natriumoxalat = 7,457 1/5-n.-Säure.

Mit der von Kahlbaum bezogenen Substanz wurde nun eine Reihe von Versuchen angestellt, die anfangs kein zufriedenstellendes Resultat gaben, nämlich immer einen um ca. 0,4% zu hohen Titer für die Salzsäure, was natürlich nur auf Verluste infolge nicht genügender Übung bei der Manipulation zurückzuführen war. Bei Einhaltung folgender Bedingungen wurden aber die Unterschiede, bzw. Verluste auf ein Minimum, nämlich 0,1%, herabgedrückt: Erhitzen des Tiegels in einem Asbestringe über einer sehr kleinen Flamme 1½ Stunde lang, dann 50 Minuten bei halbaufgesetztem Deckel, bis alle Soda geschmolzen war, weiteres Erhitzen sieben Minuten lang bis zum Verbrennen aller Kohle und ¾ stündiges Kochen der mit Säure versetzten Lösung, um die CO₂ völlig auszutreiben. Die Säure war durch auf 300° erhitzte Soda auf das sorgfältigste untersucht und ihr Koeffizient gegenüber Phenolphthalein = 1,0276, gegenüber Methylorange = 1,0301 einer 1/5-normalen ermittelt werden. Zum Zurücktitrieren brauchte ich nicht, wie es Sørensen angibt, Natronlauge, die gegenüber Phenolphthalein durch ihren nie fehlenden Kohlensäuregehalt stets Fehler hineinbringen muß (vergl. oben unter III. A), wenn auch der Betrag derselben bei ihrer geringen Menge nur klein sein wird, sondern die oben erwähnte Barytlösung mit Koeffizient 1,2202 × 1/5-normal; hier ist sie gleich auf 1/5-normal umgerechnet.

Natrium-oxalat	Salz-säure	Baryt-lösung	Salz-säure	korrig. f. Temp.
1. 0,6193 g	46,00 ccm	1,69 ccm	44,91	44,89
2. 0,6114 „	46,00 „	1,61 „	44,39	44,37

Aus 1. folgt der Koeffizient

$$\frac{6193}{7457} = 1,0288,$$

aus 2.:

$$\frac{6114}{7457} = 1,0275,$$

Mittel 1,0281, also gegenüber dem richtigen (1,0276) um 0,05 % zu groß, was eine praktisch genügend Übereinstimmung bedeutet.

Es ist nun gar nicht abzusehen, warum Sörensen sein Verfahren dadurch erheblich kompliziert und verlängert, daß er die Titration mit Phenolphthalein vornimmt, was das lange Kochen der angesäuerten Lösung und sonstige Übelstände nach sich zieht (vergl. oben unter II. A). Hier ist doch wahrlich die Anwendung von Methylorange am Platze. Es wurden daher noch weitere Versuche gemacht, bei denen dieser Indikator verwendet wurde. Es wurde also die durch Auflösen des Tiegelinhaltes erhaltene Flüssigkeit ohne weiteres mit der zu prüfenden Säure kalt titriert. Dabei ist ja ein Rücktitrieren mit einer alkalischen Flüssigkeit ganz unnötig, was das Verfahren wiederum vereinfacht. Natürlich mußte nun für den wirklichen Wert der Säure der mit Soda und Methylorange erhaltene Koeffizient eingesetzt werden, der 1,0301 beträgt, also von dem mit Phenolphthalein erhaltenen abweicht, was unvermeidlich ist (II. A).

Versuche:

Natrium-oxalat	Säure-verbrauch	korrig. f. Temperatur	Koeffizient
3. 0,6180 g	44,70 ccm	46,08	1,0314
4. 0,6287 „	45,50 „	46,88	1,0308
			1,0311.

Auch hier wurde der Koeffizient um eine Kleinigkeit (0,1 %) höher als mit Soda gefunden. Die Abweichung war aber auch hier so klein, daß man hiernach folgendes aussprechen kann:

Das nach Sörensens Vorschrift von Kahlbaum hergestellte wasserfreie Natriumoxalat ist eine Ursubstanz von zuverlässigem Werte, welche bei einiger Übung und bei sorgfältigster Einhaltung der oben für seine Umwandlung in Natriumcarbonat gegebenen Vorschriften richtige Ergebnisse liefert und nach meiner Ansicht dem Kaliumtetroxalat oder Kaliumbijodat, sowie allen anderen mir bekannten Ursubstanzen, mit Ausnahme der Soda, vorzuziehen ist. Jedoch empfiehlt es sich unbedingt, die von Sörensen angewendete Titration mit Phenolphthalein und

Rücktitration mit Natronlauge durch Anwendung von Methylorange ohne Rücktitration zu ersetzen, was das lange Kochen mit allen seinen Übelständen und eine zweite Normalflüssigkeit erspart und das Verfahren erheblich abkürzt. Auch so ist es weit umständlicher und keineswegs genauer als die Titerstellung mit Soda und wird diese daher gewiß nicht verdrängen, um so weniger als erheblich mehr Übung dazu verlangt wird, wird aber in geübten Händen eine vorzügliche Kontrolle der Einstellung mit Soda abgeben und gleichzeitig eine gute Ursubstanz für Oxydometrie liefern, wie wir unter V. B sehen werden.

D. Soda.

Von allen Ursubstanzen bleibt die Soda nicht nur die billigste, sondern auch diejenige, welche der technische Chemiker selbst mit größter Leichtigkeit vollkommen rein darstellen kann (was ihm allerdings von den Fabriken abgenommen wird), und die er in wenigen Minuten auf ihre Reinheit prüfen kann.

Eine Soda von rein weißer Farbe, die sich in Wasser vollständig klar auflöst, und die, in Mengen von 1—2 g, gar keine Reaktion auf Sulfat und keine Reaktion auf Chlorid, oder doch nur eine augenscheinlich unwägbare Spur einer Opaleszenz mit Silbernitrat gibt, ist ohne weiteres als Ursubstanz von der Formel Na_2CO_3 brauchbar, wenn wir dafür sorgen, daß kein Wasser und kein Überschuß von Kohlensäure darin vorkommen, während andererseits die hierzu notwendige Erhitzung nicht so weit getrieben wird, daß Na_2O entstehen könnte. Gerade der Umstand, daß man bei der Soda dies so leicht erreichen kann, ohne an sehr enge Temperaturgrenzen gebunden zu sein, sichert ihr den Vorzug vor allen sonst vorgeschlagenen Ursubstanzen der Acidimetrie und Alkalimetrie, auch eingeschlossen den isländischen Doppelspat, der trotz des schönsten wasserklaren Aussehens keineswegs von vornherein als chemisch reines Calciumcarbonat betrachtet werden kann, und den man eben nicht, wie die Soda, durch geeignete Behandlung reinigen kann.

Der einzige Punkt, wegen dessen man früher der Soda irgend welche Vorwürfe machen und sie durch andere Ursubstanzen zu ersetzen suchen konnte, war die damals bestehende Unsicherheit, bei welcher Temperatur man sie erhitzen solle, um nicht nur alles Wasser, sondern auch alle Bicarbonat-Kohlensäure auszutreiben, ohne doch schon etwas Natriumoxyd zu bilden. Man wird in dieser Beziehung äußerst wenig Gefahr laufen

wenn man so verfährt, wie z. B. in meinem „Taschenbuch für Sodaindustrie etc.“ angegeben ist. Es heißt dort, man solle die Soda mindestens 20 Minuten lang im Platintiegel unter öfterem Umrühren so weit erhitzen, daß der Boden des Tiegels glühend wird, die Soda aber nicht zum Sintern kommt, und dann im Exsikkator erkalten lassen. Nach hundertfältiger Erfahrung in meinen eigenen Händen, sowie mit den Praktikanten in meinem Laboratorium kann ich noch jetzt diese Vorschrift für genügend erklären, Will man aber absolut sicher gehen, so kann man ja so verfahren, wie ich bei der Analyse des Natriumbicarbonats (diese Z. 1897, 522) und in noch einfacherer Form in den Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden I, 83 empfohlen habe, nämlich die Soda im Sand- oder Luftbade auf 270—300° erhitzen. Man wird am einfachsten den halbgefüllten Platintiegel in ein Sandbad stellen, das ihn außen so weit umgibt, wie die Substanz im Inneren reicht, daneben oder darin das Thermometer, und anfangs schnell erhitzen, bis die Temperatur auf 270° angestiegen ist, dann langsam eine halbe Stunde nicht über 300°. Es kommt gar nicht auf ein paar Grade mehr oder weniger, also auch nicht auf Genauigkeit des Thermometers an. Wenn man 20 Minuten erhitzt, nachdem einmal 270° erreicht ist, so ist bei Mengen von 5–6 g Gewichtskonstanz eingetreten, wie Versuche gezeigt haben; eine halbe Stunde Erhitzen bei 270—300° wird aber stets zureichen. Man wird während des Erhitzens die Substanz mit einem Platinspatel oder abgeflachten Glasstabe öfters umrühren.

Beispielsweise seien hier einige Titerstellungen nach beiden Methoden angegeben: die Zahlen sind die gegenüber je ca. 0,25 bis 0,3 g Soda ermittelten Koeffizienten einer $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure.

1. Versuchsreihe.

A. Soda eine Stunde im Platintiegel bei 297—300° im Sandbade erhitzt. Koeffizienten: 1,0006 — 1,0001 — 1,0002; Mittel: 1,0003.

B. Soda eine halbe Stunde nach Vorschrift im Platintiegel schwach gegläht: 1,0000 — 1,0003 — 1,0003 — 0,9995 — 1,0005 — 0,9998; Mittel: 1,0001.

Die Abweichung zwischen 1,0003 und 1,0001 ist = 1:5000, liegt also ganz innerhalb der bei der größten Sorgfalt unvermeidlichen Versuchsfehler.

2. Versuchsreihe (andere Säure).

A. Soda im Platintiegel im Sandbade auf 300° erhitzt. Gewichtsverlust: 12,79%.

Koeffizienten der Säure: 0,9949 — 0,9953 — 0,9948; Mittel: 0,9950.

B. Soda im beiderseitig offenen Glasrohr, das durch die Wände eines Luftbades hindurchging, eine Stunde auf 300° erhitzt. Gewichtsverlust: 12,92%. Koeffizienten: 0,9947 — 0,9949 — 0,9954; Mittel: 0,9950.

C. Soda im Platintiegel schwach gegläht. Gewichtsverlust: 12,92%. Koeffizienten: 0,9948 — 0,9951; Mittel: 0,9949.

3. Versuchsreihe (andere Säure, anderer Beobachter).

A. Soda im Platintiegel im Sandbade eine halbe Stunde auf 280—300° erhitzt. Koeffizienten: 1,0294 — 1,0301 — 1,0300 — 1,0308 — 1,0300 — 1,0302; Mittel: 1,0301.

B. Soda ebenso, aber nur eine halbe Stunde auf 180—200° erhitzt. Koeffizienten: 1,0307 — 1,0305 — 1,0311 — 1,0316; Mittel: 1,0310.

Demnach genügt ein halbstündiges Erhitzen auf 180—200° nicht, um das Wasser und die Bicarbonat-Kohlensäure vollständig zu entfernen; der Titer der Säure wird dann um 0,1% zu hoch gefunden. Dagegen gibt sowohl vorsichtiges direktes Glühen wie auch Erhitzen im Glasrohre oder Sandbade auf 270—300° durchaus konstante und zuverlässige Resultate. Ich habe neuerdings in meinem Laboratorium bei allen Praktikanten das Erhitzen im Sandbade auf ca. 300° in der oben genau beschriebenen Weise eingeführt und dadurch die früher bei Anfängern bei Anwendung der offenen Flamme immerhin öfters vorkommenden Unregelmäßigkeiten vollständig vermieden.

Die außerordentliche Zuverlässigkeit der Soda als Ursubstanz wird durch Folgendes erwiesen: Ein halbes Jahr nach Beendigung der oben als 3. Versuchsreihe beschriebenen wurde die von dem damaligen Beobachter zurückgelassene Säure, deren Koeffizienten er = 1,0301 gefunden hatte, von einem neuen Beobachter mit einem neuen Vorrat von Soda, anderen Apparaten usw. untersucht, im übrigen genau nach derselben Methode (Erhitzen der Soda eine halbe Stunde bei 270—300°). Koeffizienten: 1,0298 — 1,0299 — 1,0302 — 1,0300 — 1,0301; Mittel: 1,0300, also so gut wie identisch wie früher. Derselbe untersuchte die Säure auch gewichtsanalytisch, durch Füllen von je 50,02 ccm mit Silbernitrat, Filtrieren im Goochtiiegel etc. Resultat: a) 1,4784, b) 1,4768 g AgCl, a) entspricht 51,55 ccm, b) 51,50 ccm einer $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure, also Koeffizienten: a) 1,0305, b) 1,0296; Mittel: 1,03005, wieder so gut wie identisch mit den vorigen.

Ich muß demnach die wie beschriebenen behandelte Soda als die sicherste und genaueste (auch billigste) Ursubstanz für Acidimetrie und Alkalimetrie, und wegen der Anwendbarkeit des Methylorange diese Methode als die einfachste und schnellst auszuführende zur Einstellung von Normalsäuren erklären.

Gegenüber den nur mit Phenolphthalein brauchbaren Oxalaten, Jodaten etc. hat sie nicht nur den großen Vorzug, daß das Arbeiten mit Methylorange unvergleichlich sicherer und schneller vor sich geht, sondern auch den, daß man weiterhin, wenn man die darauf eingestellte Säure zum Titrieren von Alkalien verwendet, immer wieder mit demselben Indikator wie bei der Ureinsetzung arbeitet; ebenso, daß man für die Acidimetrie statt Barytlösung später wieder Natronlauge (ohne Rücksicht auf deren Kohlensäuregehalt) und Methylorange verwenden kann, also immer mit demselben Indikator arbeitet — eine Forderung, die nach dem Schlusse des Abschnittes II. A. für genaueres Arbeiten immer beobachtet werden muß, und die schon auf dem IV. Kongresse in Paris ganz unabhängig von mir aufgestellt worden war.

IV. Jodometrie.

A. Stärkelösung.

Als wasserlösliche Stärke ist die „wasserlösliche Ozonstärke“ von Karl Conrad in Kyritz empfohlen worden. Dieser Empfehlung kann ich mich nach längeren Versuchen in meinem Laboratorium anschließen. Man muß allerdings diese Stärke beim Auflösen einige Zeit kochen; sie bleibt aber dann beim Stehen in lose bedeckter Flasche drei bis vier Wochen vollkommen haltbar. Dann erst treten Schimmelvegetationen auf. Der Umschlag von blau in farblos findet durch eine violette Zwischenfarbe hindurch statt. Wie auch sonst soll man die Stärkelösung erst zusetzen, wenn die Flüssigkeit nur noch schwachgefärbt ist. Natürlich kommt ein kleiner Unterschied heraus, je nachdem man mit Jodlösung beginnt und auf farblos titriert, oder mit der anderen Flüssigkeit beginnt und bis zum ersten Auftreten einer Färbung geht.

B. Vergleichung von Thiosulfatlösung und Arsenlösung gegenüber Jodlösung.

Es sollte festgestellt werden, ob diese beiden Lösungen sich gegenüber der Jodlösung gleich verhalten, also nach Belieben zum Zurücktitrieren von Jod gebraucht werden können, falls es nicht darauf an-

kommt, ob die Flüssigkeit neutral oder alkalisch (von Bicarbonat bei der Arsenlösung) reagiert.

a) Jod gegen Arsenlösung. Die aus reiner arseniger Säure und Natriumbicarbonat bereitete Lösung wurde mit reinem Jod eingestellt, und zwar nach der in Treadwells Lehrbuch der quantitativen Analyse 2. Aufl. S. 448 beschriebenen Weise, die ich am bequemsten und sichersten gefunden habe. In drei Versuchen zeigte 1 ccm 0,012605 bis 0,012617 Jod, also hatte die Arsenlösung den Koeffizienten 0,9942 einer $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung.

1. Eine annähernd $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung von Jod verbrauchte bis zur völligen Entfärbung je 20 ccm 19,84—19,86 der Arsenlösung, entsprechend 19,72—19,74 einer wirklichen $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung oder einem Koeffizienten der Jodlösung von 0,9866.

2. Wenn man umgekehrt die Jodlösung in die Arsenlösung laufen ließ, bis der erste Schimmer von Färbung auftrat, so kam der Koeffizient auf 0,9844, also ein wenig zu niedrig heraus, offenbar weil dann doch zur Hervorbringung der ersten Färbung schon etwas Jod verbraucht wird.

b) Jod gegen Thiosulfat. Die Thiosulfatlösung war schon sechs Monate alt, konnte also als stabil angenommen werden. Mit reinem Jod, wie oben gestellt, zeigte sie pro ccm 0,012346 — 0,0123579 Jod an, hatte also den Koeffizienten 0,9737 $\cdot \frac{1}{10}$ -n.

1. Wenn man zu 20 ccm der in a) gebrauchten Jodlösung Thiosulfat einlaufen ließ, so verbrauchte man 20,24 — 20,27 = 19,71 — 19,74 ccm einer wirklichen $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfatlösung, so daß für die Jodlösung der Koeffizient 0,9865 $\cdot \frac{1}{10}$ -n. herauskommt.

2. Wenn man umgekehrt verfuhr, also die Jodlösung in das Thiosulfat einlaufen ließ, so kam der Koeffizient = 0,9857 heraus.

Mithin wurden bei diesen Versuchen identische Koeffizienten für die Jodlösung gefunden, wenn man die andere Flüssigkeit in die Jodlösung einlaufen ließ, gleichviel, ob diese Thiosulfat oder Natriumarsenit war. Bei der umgekehrten Anordnung wurde der Koeffizient 0,08—0,22 geringer gefunden. Die Ursache hiervon kann nur darin liegen, daß schon eine merkliche Menge Jod zur Hervorbringung der ersten Färbung verbraucht wird, während im umgekehrten Fall wohl schon ein Teil des letzten Tropfens von Thiosulfat oder Arsenik überschüssig war.

C. Kaliumbijdodat als Ursubstanz für Jodometrie.

Der Vorschlag, die Reaktion: $\text{KHJ}_2\text{O}_6 + 10 \text{KJ} + 11 \text{HCl} = 11 \text{KCl} + 6 \text{H}_2\text{O} + 12 \text{J}$

zur Titerstellung einer Lösung von Thiosulfat oder Arsenik zu benutzen und mithin das Kaliumbijodat als Ursubstanz in die Jodometrie einzuführen, ist schon oft gemacht worden. Schon 1859 ließ mich Bunsen über diesen Gegenstand Versuche machen, natürlich mit der von ihm ausschließlich verwendeten, sehr verdünnten wässerigen Lösung von schwefliger Säure. Diese Versuche scheiterten schon damals an der Schwierigkeit, Kaliumjodat oder Bijodat von durchaus einwandfreier Reinheit herzustellen. Wir haben oben gesehen, daß noch heute im Gegensatz zu verschiedenen gewichtigen Empfehlungen diese Schwierigkeit besteht und gegen die Verwendung des Kaliumbijodats als alkalimetrische Ursubstanz spricht. Aber nachdem, wie wir gesehen haben, es nun aufgeklärt ist, daß man die Säure des Bijodats zwar nicht mit Methylorange, aber doch durch Phenolphthalein im Kochen oder durch Barytlösung in der Kälte genügend genau (wenn auch nicht mit aller wünschenswerten Schärfe) titrieren kann, mußte sich die Frage aufdrängen, ob sich nicht gerade dies benutzen ließe, um folgenden Weg einzuschlagen: Reine Soda \rightarrow Normalsalzsäure \rightarrow Normalnatron \rightarrow Kaliumbijodat \rightarrow Thiosulfat \rightarrow Jodlösung. Man würde also ein käufliches oder selbst hergestelltes Bijodat, dessen einzige Verunreinigung normales Jodat oder aber Trijodat sein dürfte, mittels einer auf gewöhnlichem Wege hergestellten Normalnatronlauge untersuchen, somit seine Zusammensetzung und die darin enthaltene Jodsäure genau erfahren, und nun darauf basierend diese Substanz zur Einstellung einer Thiosulfatlösung benutzen. Die eigentliche Ursubstanz wäre also in diesem Falle die chemisch-reine Soda.

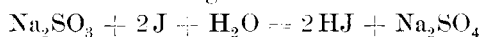
Ich habe in der Tat viele Versuche in dieser Richtung angestellt und auch den Umständen nach genügend annähernde Resultate erzielt. Aber diese Umstände sind es gerade, welche von einer weiteren Verfolgung dieses Weges abschrecken müssen. Von vornherein ist der Umweg, auf dem man zur Einstellung des Thiosulfats kommt, ein großer; die Möglichkeit einer Summierung der bei jedem Schritte unvermeidlichen kleinen Versuchsfehler ist stets vorhanden und läßt das Gefühl voller Sicherheit nicht aufkommen. Am schlimmsten aber ist der Umstand, daß jede bei der acidimetrischen Titrierung des Bijodats entstehende Abweichung von der absoluten Richtigkeit, wie es die Reaktionsgleichung zeigt, sich mit 12 multipliziert auf das Thiosulfat und die Jodlösung überträgt. Daraus ist es leicht erklärlich, daß meine Versuche, deren Einzel-

heiten ich übergehe, doch nur Annäherungen von ganzen Prozenten des Jodwertes für das Thiosulfat ergaben. Hiernach ist dieses Verfahren entschieden zu verwerfen.

Es liegt nahe, wenigstens folgenden Weg einzuschlagen. Man stellt die Thiosulfatlösung zuerst in bekannter Weise mit reinem Jod ein, am bequemsten und sichersten in der in Treadwells Lehrbuch der quantitativen Analyse, 2. Aufl., 448, vorgeschriebenen Weise. Hier dient also das reine Jod selbst als Ursubstanz, und nach langem Arbeiten über diesen Gegenstand muß ich immer noch hieran festhalten. Aber man könnte ja vielleicht die spätere öfters notwendige Kontrolle der Thiosulfatlösung dadurch erleichtern, daß man hierzu eine Lösung von Kaliumbijodat benutzt, die nach verschiedenen Angaben (ich selbst habe darüber keine Erfahrung) unbegrenzt haltbar sein soll. Man brauchte dann nur ein bestimmtes Volumen derselben heraus zu pipettieren, mit überschüssigem Jodkalium zu versetzen, anzusäuern und mit Thiosulfat zu titrieren. Die Kaliumbijodatlösung könnte nicht durch einfaches Abwägen von „reinem“ KHJ_2O_6 hergestellt werden, das man eben nicht mit Sicherheit erhalten kann, sondern müßte selbst erst richtig eingestellt werden. Das ginge aus dem soeben entwickelten Grunde mit auf acidimetrischer Basis durchaus nicht genügender Schärfe an, und man müßte eben die mit reinem Jod frisch eingestellte Thiosulfatlösung sofort nachher zur Einstellung der Bijodatlösung benutzen, um dann bei späteren Gelegenheiten die letztere rückwärts zur Kontrolle der Thiosulfatlösung zu verwenden. Wie zu erwarten, stimmen die damit angestellten Versuche, deren Einzelheiten ich erst gar nicht anführe, ganz ordentlich, aber gerade das entscheidende Moment, nämlich die Haltbarkeit der Bijodatlösung, ist damit noch nicht erwiesen. Im übrigen ist der auf diesem Umwege zu erreichende Vorteil in bezug auf Schnelligkeit und Bequemlichkeit gegenüber der Einstellung mit reinem Jod kein sehr großer, und daher kann dieses Verfahren nicht besonders empfohlen werden.

D. Titerstellung der Jodlösung durch Natriumsulfit.

Nach Kalmann (Berl. Berichte **20**, 568) läßt man in die Jodlösung eine beliebig konzentrierte Lösung von Natriumsulfit einfließen, bis eben Entfärbung eingetreten ist. Nach der Gleichung:



wird genau das Äquivalent des Jods an Säure frei, die man nun acidimetrisch Normallauge und Methylorange bestimmt.

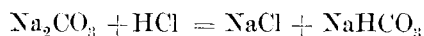
Diese Methode hat den großen Vorteil, daß man den Gehalt des Sulfit gar nicht zu kennen braucht, wenn es nur frei von Bisulfit, Thiosulfat und Carbonat ist, daß die Operation wieder auf reine Soda als Ursubstanz zurückgeht und jedenfalls einfacher und schneller als die Titerstellung mit reinem Jod, geschweige denn auf anderen Wegen ist.

Allerdings entsteht eine Schwierigkeit dadurch, daß man selbst das „chemisch reine“ Natriumsulfit des Handels nicht ohne weiteres als Basis annehmen darf. Ein Gehalt desselben an Bisulfit und Thiosulfat ist leicht zu vermeiden. Aber um so schwerer ist es, das Salz absolut frei von Carbonat zu erhalten. Dies wäre ja an sich kein Hindernis des Gebrauchs, denn da Na_2SO_3 neutral gegen Phenolphthalein sein soll, so könnte man ja das Na_2CO_3 mit Phenolphthalein und Salzsäure austritieren und dann die gefundene Zahl der nach der Entfärbung mit Jod gefundenen Acidität zusetzen. Das ist aber nicht ganz so einfach, wie es scheint.

Das Carbonat durch heißes Titrieren mit Phenolphthalein zu bestimmen, geht nicht an, da, wie sich zeigte, in der Hitze normales Natriumsulfit das Phenolphthalein stark rötet, welche Färbung beim Abkühlen der Lösung wieder verschwindet. Titriert man aber kalt, um das Verschwinden der Färbung bei Umwandlung des Carbonats in NaHCO_3 zu beobachten, so geht die Entfärbung sehr langsam und unbestimmt vor sich, und wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, so tritt ein völliges Verschwinden der Farbe erst ein, wenn der Punkt der Bildung von NaHCO_3 längst überschritten ist. Es zeigen sich hier natürlich Verhältnisse, wie sie z. B. von Küster beobachtet sind (Z. anorg. Chem. **13**, 141). Es mußte also versucht werden, die jene Unregelmäßigkeiten veranlassenden Umstände auf den bekannten Wegen zurückzudrängen, nämlich durch Anwendung möglichst konzentrierter Lösungen, durch Abkühlung und durch Zusatz von Neutralsalzen mit stärkeren Säuren (NaCl).

Die Konzentration ist ziemlich gegeben. 1 g Sulfit auf 20 ccm Wasser scheint das richtige: bei 1:10 scheidet sich beim Abkühlen schon Salz aus, was die Arbeit unsicher macht. Für sich allein genügt aber die Beobachtung dieser Konzentration nicht.

a) 1 g Sulfit + 2 g NaCl + 20 ccm Wasser, auf nahe an 0° abgekühlt, verbrauchte in 5 Versuchen 0,33—0,37, im Mittel 0,35 ccm $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure mit Phenolphthalein. Man muß also, da ja die Reaktion ist:



$2 \times 0,35 = 0,70$ ccm $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure für die Gesamt-Alkalinität des Sulfit mit Methylorange rechnen. Die Entfärbung erfolgte auch hier allmählich, doch viel besser als bei gewöhnlicher Temperatur.

b) 1 g Sulfit, in 20 ccm Wasser gelöst, mit 2 g NaCl versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenolphthalein titriert, verbrauchte 0,55—0,58 ccm $\frac{1}{5}$ -n.-Säure, also wesentlich mehr wie bei a).

c) 1 g Sulfit in 20 ccm Wasser, ohne Zusatz von NaCl, auf 0° abgekühlt, entfärbte sich sehr langsam und verbrauchte 0,74 bis 0,80 ccm $\frac{1}{5}$ -n.-Säure bis zur völligen Entfärbung.

Um nun zu sehen, welche von diesen drei Methoden, a, b und c, der Wahrheit am nächsten kommt, wurden 20 ccm einer Jodlösung von bekanntem Wirkungswert (= 19,73 ccm einer wirklich $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung) nach Kalmann behandelt. In drei Versuchen wurde von einer Sulfitlösung 1:20 verbraucht 5,57—5,56—5,57 ccm, und darauf zur Neutralisation mit Methylorange 19,38—19,36—19,38 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natron, im Mittel also 19,37. Nehmen wir nun von den oben gefundenen Werten für die Umwandlung des Natriumcarbonats im Sulfit in Bicarbonat den Wert a) als den vermutlich der Wahrheit am nächsten kommenden, also 0,35 ccm $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure für 1 g Sulfit = 20 ccm der Lösung, so ist dies = 0,70 ccm $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure zur Neutralisation des Na_2CO_3 mit Methylorange oder = 1,40 $\frac{1}{10}$ -n.-Säure für 20 ccm der Sulfitlösung, demnach für die oben verbrauchten 5,57 ccm der Sulfitlösung = 0,39 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Säure. Diesen Betrag müssen wir dem nach der Jodtitration zur Neutralisation verbrauchten Natron zusetzen, um den Gesamtbetrag des gebildeten HJ zu finden. Das bedeutet $19,37 + 0,39 = 19,76$ ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natron, was dem wirklichen Wert der 20 ccm Jodlösung, nämlich 19,73, nahe genug kommt. Hätten wir aber den sub b oder c gefundenen Wert angenommen, so würden nach obiger Rechnung viel zu hohe Werte für die Jodlösung herauskommen, nämlich bei b) 20 ccm derselben = 20,01 einer $\frac{1}{10}$ -n.-Natron-Lösung und bei c) noch mehr. Es ist also klar, daß man, um brauchbare Resultate zu erzielen, die Sulfitlösung möglichst konzentriert (1:20) anwenden, viel Kochsalz zusetzen, auf 0° abkühlen und dann mit Phenolphthalein und Salzsäure auf farblos titrieren muß. Die verbrauchten ccm $\frac{1}{5}$ -n.-Säure, multipliziert mit 4, muß man hinzurechnen, wenn man nach Entfärbung der Jodlösung die entstandene Acidität durch Methylorange und $\frac{1}{10}$ -n.-Natron bestimmt. Nur so erreicht man durch das

