

Es zeigt sich also bei allen diesen Versuchen die vollste Übereinstimmung im Werte beider Indikatoren.

Dennoch sind die Zahlen Lunge's richtig, wie ja bei einem so trefflichen Beobachter von vornherein anzunehmen war. Die Erklärung für die von ihm beobachteten Abweichungen liegt in der zu geringen Konzentration des von ihm benutzten Indikators. Ich hatte ausdrücklich in meiner ersten Publikation angegeben, daß ich zu meinen Versuchen eine 2—5 %ige Lösung von p-Nitrophenol benutzte. Lunge benutzt statt dessen eine 0,2 %ige Lösung, und ich kann nur bestätigen, daß nach Zusatz von einigen Tropfen dieser Lösung eine scharfe Titration nicht möglich ist, und der Einfluß von Kohlensäure sich erheblich stärker geltend macht als bei Verwendung der üblichen Methylorangelösung. Dasselbe geht auch aus der von Lunge in einer Nachschrift angezogenen Arbeit von A. Goldberg und K. Naumann²⁾ hervor. Die genannten Autoren haben sogar nur 0,1 %ige Indikatorlösung verwendet, haben sich aber wenigstens die Mühe gegeben festzustellen, unter welchen Umständen man auch hiermit richtige Resultate erzielen kann. Sie bemerken, daß hierzu mehrere ccm ihrer Lösung erforderlich sind. Das deckt sich mit meinen Angaben, da meine Indikatorlösung mindestens 20-fach so stark ist als die von Goldberg und Naumann, mithin von ihr nur ungefähr so viel Tropfen gebraucht werden als von dieser Kubikzentimeter.

Es ist nun die Frage, ob man bei Nachprüfung eines Indikators berechtigt ist, willkürlich die vorgeschlagene Konzentration innerhalb so weiter Grenzen abzuändern. Alle in der Alkalimetrie verwendeten, also durch Säuren veränderlichen Indikatoren müssen theoretisch auch der Einwirkung der Kohlensäure unterliegen. Dieser Einfluß kann ein so minimaler sein, daß er praktisch nicht in Betracht kommt, und dann nennen wir den Indikator gegen Kohlensäure unempfindlich. Der Einfluß muß aber in dem Maße steigen, wie die Menge des Indikators sich verringert, wie andererseits eine zu große Menge den Einfluß auch stärkerer Säuren verringern kann. Zur Illustration dieser eigentlich selbstverständlichen Erörterung mögen folgende Versuche mit Methylorange dienen. Wurden 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH mit 90 ccm destilliertem Wasser und zwei Tropfen der gewöhnlichen Methylorangelösung versetzt, so verbrauchte die Mischung bis zum Umschlag genau 10,00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄. Anders, wenn nur zwei Tropfen einer auf das Zehnfache verdünnten Methylorangelösung verwendet wurden. Hier ist die Färbung der alkalischen Lösung kaum noch wahrnehmbar, die Rosafärbung durch Säuren aber noch recht deutlich. Es verbrauchten dann je 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH mit 90 ccm gewöhnlichem, destilliertem Wasser 10,25—10,20—10,20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ mit 90 ccm ausgekochtem Wasser 10,20—10,15 ccm mit 90 ccm mit CO₂ gesättigtem Wasser 10,00—10,00 ccm

Hier macht sich also der Einfluß der Kohlensäure ebenfalls geltend, und es kann nach allem aus den Versuchen Lunge's wie aus meinen eigenen meines Erachtens nur der Schluß gezogen werden, daß man Indikatoren wenigstens annähernd in der Konzentration verwenden soll, für welche sie erprobt wurden.

Lunge widerspricht auch meiner Ansicht, daß der Umschlag bei Verwendung von p-Nitrophenol für nicht besonders Geübte schärfer erkennbar sei als bei Methylorange, und führt hierfür auch das Zeugnis einer Anzahl Praktikanten an. Ich könnte mit einer vielleicht ebenso großen Anzahl entgegengesetzter Äußerungen aufwarten, und es würde diese Differenz schließlich auf eine Bestätigung der alten Erfahrung, daß der Geschmack verschieden ist, hinauslaufen. Ich bin aber überzeugt, daß auch diese Differenz überhaupt verschwinden wird, wenn Lunge die Versuche mit dem von mir angegebenen Indikator, d. h. mit wenigstens 2 %iger Lösung von p-Nitrophenol, wiederholen läßt.

Ich will bei dieser Gelegenheit eine Angabe in meiner ersten Publikation über diesen Gegenstand berichtigten. Danach sollte geschmolzener Borax sich bei der Titration, sowohl mit Methylorange wie mit p-Nitrophenol, anders verhalten als kristallisierte. Dies ist ein Irrtum, auf dessen Ursache (anormale Zusammensetzung eines raffinierten Borax) ich demnächst zurückkommen werde.

Berlin.

Chemische Abteilung des Pharmakologischen Instituts.

Salzsäurelösung als Urmaß für die Titrimetrie.

Von Dr. W. A. Roth, Berlin.

(Eingeg. d. 3.5. 1904.)

Im 18. Heft d. Jahrg. schlägt Raschig eine $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure als Ursbstanz für die Titrimetrie vor und bemerkt auf S. 578 (erste Spalte, unten), daß dieser naheliegende Körper bisher noch nie für den angegebenen Zweck empfohlen sei. — Diese Bemerkung ist nicht ganz zutreffend, da ich auf dem in Berlin tagenden V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie im vorigen Jahre dieselbe Substanz — $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{20}$ -n. Salzsäure — als Ursbstanz vorgeschlagen habe. (In der Vormittagssitzung der Sektion I [Analytische Chemie usw.] am 6. Juni.)

Da die Verhandlungen des Kongresses leider noch nicht im Druck erschienen sind, sei es mir gestattet, meine damaligen Ausführungen an der Hand des offiziellen Protokolles hier kurz wiederzugeben. Ich betonte, daß es vorteilhaft wäre, ein und dieselbe Ursbstanz für verschiedene titrimetrische Methoden zu verwenden. Die von mir vorgeschlagene Salzsäurelösung hatte sich in unserem Institut (dem II. chemischen Institut der Berliner Universität) als sehr brauchbar erwiesen, da sie für alle acidi- und alkalimetrischen

²⁾ Diese Z. 1903, 644.

Methoden und für die Bestimmung von Silber, Chlor usw. nach Volhard direkt, für die Jodometrie mittels der schönen Jodid-Jodatmethode Anwendung finden könnte. (Ich vergaß einzuschalten, daß die auf die Urlösung eingestellte Thiosulfatlösung nach der eleganten Volhard-schen Methode direkt zur Titerstellung der Permanganatlösung angewendet werden könnte.) Am besten benutzte man die Salzsäure in einer $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{20}$ -n. Lösung, die bei sorgfältiger Aufbewahrung ihren Cl- und H-Titer ein Jahr lang völlig unverändert hielte.

Ich möchte hinzufügen, daß sich die Salzsäurelösung auch in der seitdem verflossenen Zeit für alle angegebenen Titrationsmethoden durchaus bewährt hat, und daß ich sie mit Erfolg einer Vorlesung über „titrimetrische Methoden“ zugrunde gelegt habe. Ich stelle sie, wie Raschig, aus Wasser und trockenem Salzsäuregas dar; allerdings wage ich es nicht, den Gehalt an Salzsäure, wie Raschig, aus einer einfachen Wägung abzuleiten, sondern stelle mir einen großen Vorrat her und analysiere die Lösung durch gewichtsanalytische Bestimmung des Chlorgehaltes, was im Goochtiegel schnell und genau auszuführen ist. Dabei gebrauche ich die Vorsichtsmaßregel, das Chlorsilber nach dem Klären auf dem

Wasserbade eiskalt zu filtrieren und mit

gut gekühltem Wasser auszuwaschen. Sind Lösung und Waschwasser warm, so trübt sich das aufänglich klare Filtrat stets ein wenig beim Hinzutreten der ersten Portion Waschwasser. Denn Silberchlorid ist in Wasser merklich löslich, und seine Löslichkeit steigt mit der Temperatur rasch an (sie beträgt nach Kohlrausch u. a. bei 18° 1,5 mg im l, bei 34° bereits 2,8 mg im l). Das im Filtrat enthaltene überschüssige Silbernitrat fällt nach dem Massen-

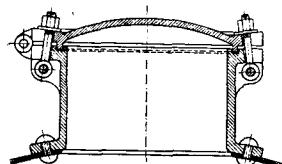


Fig. 1

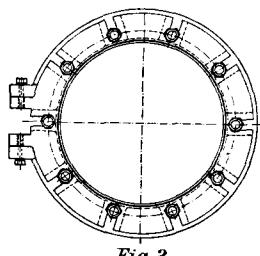


Fig. 2

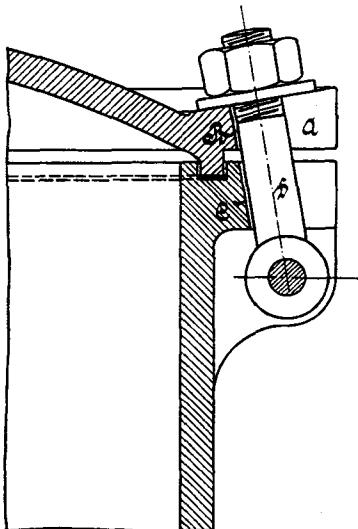


Fig. 3

vollkommene Sicherung, wenn man die obere Fläche des Deckelflansches so ausführt, wie unsere Zeichnung zeigt. Fig. 1 und 2 geben das Bild des Deckels, Fig. 3 die Teilzeichnung des Flanschenschnittes. Der Flansch A ist außen stärker wie innen, dementsprechend bilden die Linien B C Senkrechte hierzu und begrenzen das Anliegen der Schraube D. Ohne alle Mehrkosten ist der Zweck vollkommen erreicht.

Chem. Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, A.-G.

Referate.

I. I. Analytische Chemie.

L. J. Simon. Eine neue Reaktion des Hydroxylamins. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 37, 986—987. 7/12. 1903.)

Fügt man zu einer verdünnten Lösung eines Hydroxylaminsalzes einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium sowie einen kleinen Überschuß von Äztnatron oder

wirkungsgesetz das im (warmen) Waschwasser gelöste Silberchlorid fast vollständig aus.

Filtriert man kalt und arbeitet mit ca. 1 g Silberchlorid, so fällt der durch die Löslichkeit des Chlorsilbers hervorgerufene, fast stets vernachlässigte Fehler fort, und man setzt sich durch eine einzige bequeme Analyse in den Besitz einer haltbaren Ursubstanz, die einer universellen Anwendung fähig ist.

Berlin, 1. Mai 1904.

Verschlußdeckel mit durch kegelförmige Flanschfläche erzielter Klappschraubensicherung.

Verschlußdeckel mit geraden Flächen leiden an dem Übelstand, daß Klappschrauben beim Anziehen oder infolge inneren Überdruckes der Gefäße nach außen weichen wollen und bei knapper Bemessung der Flansche abrutschen.

Hierdurch können Unglücksfälle hervorgerufen werden. Man hat deshalb eine große Zahl verwinkelten und teurer Schraubensicherungen ausgeführt, wie z. B. Umlegen eines Ringes, Arretierstifte, Federn usw.

Auf die einfachste Weise erzielt man eine

Ätzkali und erhitzt langsam zum Kochen, so wird die anfangs gelbe Lösung dunkler, dann gelbrot und schließlich schön kirschrot. Durch Verdünnen geht die kirscharte Färbung in rosa über. Während des Erhitzenes entwickeln sich Stickstoff und Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Die Reaktion tritt sowohl mit dem Chlorhydrat, dem Sulfat, Oxalat und Phosphat ein