

einen fühlbaren Widerstand und beim Weiterdrehen ein Geräusch verursacht.

Zur Explosion, Verbrennung und Erzeugung von reinem Sauerstoff und Wasserstoff, dient eine elektrische Einrichtung, bestehend aus zwei Akkumulatoren, Funkeninduktor und einem Umschalter. Durch Anschluß der Glühdrahtklemmen an einen etwas abgeänderten Vorlesungsapparat wird Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt.

Alle vorgenannten Apparate werden in bester Ausführung von der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik A.-G. Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau allein hergestellt. [A. 49.]

## Über die Titration von Alkalicarbonaten neben Ätzalkalien oder Bicarbonaten.

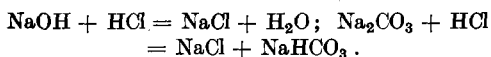
Von Dr. J. TILLMANS und O. HEUBLEIN.

Mitteilung aus der Chemisch-hygienischen Abteilung (Abteilungsvorsteher: Dr. J. Tillmans) des Städtischen Hygienischen Instituts in Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. M. Neisser).

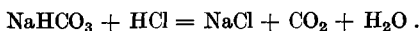
(Eingeg. 11.3. 1911.)

Für die titrimetrische Bestimmung von Alkalicarbonaten neben Ätzalkalien oder Bicarbonaten verfährt man in der Weise, daß man zunächst mit Phenolphthalein als Indicator auf farblos titriert, dann Methylorange zusetzt und bis zum Umschlag dieses Indicators weiter titriert. Die dabei vor sich gehenden Reaktionen sind die folgenden:

Phenolphthalein:



Methylorange:



Aus diesen Gleichungen folgt also, daß für die Bestimmung von Carbonaten neben Ätzalkalien der verdoppelte Säureverbrauch bei der Methylorange-titrierung (zweite Gleichung) dem vorhandenen Carbonat entspricht; dieser Wert von dem Gesamtsäureverbrauch abgezogen, ergibt diejenige Säuremenge, die für das Alkalihydroxyd verbraucht wurde.

Bei Carbonat neben Bicarbonat ist der Phenolphthaleinwert mit 2 multipliziert auf Carbonat zu berechnen. Dieser Wert von der Methylorangetitration (Gesamtsäureverbrauch) abgezogen, ergibt den Säureverbrauch für Bicarbonat.

Küster<sup>1)</sup>, ferner Lunge<sup>2)</sup> und später Lunge und Lohhöfer<sup>3)</sup> haben sich mit dieser Methode beschäftigt. Küster fand, daß die Bestimmung nicht ganz genau ist. Wenn man eine carbonathaltige Alkalilauge mit Salzsäure unter Phenolphthaleinzusatz titriert, so verblaßt bei einem bestimmten Punkt der Indicator sehr stark, von hier an verschwindet aber die leichte, noch bestehende Rosafärbung, entgegen dem, was man bei der Titration von sonstigen starken Basen mit Phe-

nolphthalein gewohnt ist, nur sehr langsam und undeutlich. Man ist im Zweifel, ob die Titration als fertig zu betrachten ist oder nicht. Küster zeigte, daß ein merklicher Überschuß von Säure dazu gehört, um die Lösung vollkommen farblos zu machen. Lunge bestätigt diese Beobachtung; er fand, daß diese Methode für die Bestimmung von wenig Carbonat neben viel Hydroxyd genügend genau ist, nicht aber für den umgekehrten Fall.

Nach Lunge und Lohhöfer kommt die Titration dem richtigen Werte näher durch Zusatz von Kochsalz, eine Beobachtung, die auch schon Küster gemacht hatte.

Küster erklärt diese Erscheinungen durch die elektrolytische Dissoziationstheorie.

Es will uns jedoch scheinen, als wenn von den genannten Autoren einem Umstande nicht in genügendem Maße Rechnung getragen ist, nämlich dem Entweichen der Kohlensäure aus der Lösung während des Titrierens. Wenn man Salzsäure in eine Alkalicarbonatlösung einträufelt, so wird die Reaktion in der Weise vor sich gehen, daß das Carbonat zunächst vollständig zersetzt wird unter Freiwerden von freier Kohlensäure. Diese freie Kohlensäure bindet sich nun an das überschüssige Natriumcarbonat zu Bicarbonat. Sollte nun etwas Kohlensäure entweichen, so würde man naturgemäß mehr Salzsäure verbrauchen müssen, als diesem Vorgange entsprechen würde.

Küster schreibt auf S. 142 seiner oben erwähnten Abhandlung: „Ein Verlust von Kohlensäure kann nicht wohl der Grund dafür sein, daß man zuviel Salzsäure verbraucht, denn bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten sieht man keine Spur von Kohlendioxyd aus der Lösung entweichen.“

Wir stellten folgenden Versuch an: In einen Erlenmeyerkolben, der einen seitlichen Ansatz besaß (Nutschflasche) wurden 200 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung eingefüllt. Der Hals wurde mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch den Stopfen waren zwei durch Glashähne verschließbare Scheidetrichter, deren Rohre bis in die  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung tauchten, geführt, von denen der eine mit weiterer  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung, der andere mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäurelösung beschickt war. An dem seitlichen Ansatz wurde ein durch Hahn verschlossenes evakuiertes Rohr, das Barythydrat enthielt, mit Gummischlauch angesetzt. Wir ließen nun aus dem einen Scheidetrichter vorsichtig unter leichtem Umschwenken 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure in den Erlenmeyerkolben einfließen. Ein Entweichen von gasförmiger Kohlensäure an der Einflußstelle der Säure konnte in keiner Weise wahrgenommen werden. Wir öffneten dann für einen Moment den Hahn des evakuierten Röhrchens, gleichzeitig wurde auch der Hahn des Scheidetrichters, in dem sich die  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung befand, geöffnet, so daß kein Unterdruck entstehen konnte, sondern die Sodalösung in dem Maße, in dem Luft in das evakuierte Röhrchen eingesaugt wurde, in den Erlenmeyerkolben nachtrat. Beim Durchschütteln des evakuierten Röhrchens trübte sich sofort die Barythydratlösung, ein Beweis, daß freie Kohlensäure in dem Luftraum über der Sodalösung vorhanden war, daß also nicht alle entstandene Kohlensäure an die Soda zu Bicarbonat gebunden, sondern ein Teil in den Luftraum entwichen war. Der Versuch

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. **13**, 141 (1897).

<sup>2)</sup> Diese Z. **10**, 41 (1897).

<sup>3)</sup> Diese Z. **14**, 1125 (1901).

wurde mehrfach wiederholt, immer mit demselben Resultat. Ferner wurde in ganz gleicher Weise ein blinder Versuch mit einer entsprechenden Mischung von Carbonat und Bicarbonat ohne Salzsäure angestellt, um festzustellen, ob unter diesen Verhältnissen vielleicht schon aus dem Bicarbonat an sich etwas Kohlensäure in den Luftraum entweichen könne. Das Barythydrat trübte sich nicht.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß beim Titrieren, wie es gewöhnlich geschieht, selbst in der vorsichtigsten Weise etwas Kohlensäure in den Luftraum entweicht, ohne daß man dies äußerlich bemerken kann.

Wir hatten dieses Resultat erwartet. In unserer Arbeit: „Über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser“<sup>4)</sup> haben wir ausgeführt, daß man bei der Titrierung der freien Kohlensäure mit Alkalien und Phenolphthalein besondere Vorsichtsmaßregeln anwenden muß, um ein Entweichen der freien Kohlensäure zu verhindern. Natriumbicarbonat reagiert nach unseren Beobachtungen völlig neutral auf Phenolphthalein. Wenn es Phenolphthalein rötet, was meistens in geringem Maße der Fall ist, so liegt das nicht daran, daß an sich das Natriumbicarbonat alkalisch reagiert, sondern daran, daß es große Neigung zeigt, teilweise in Kohlensäure und Soda zu zerfallen. Wenn dann die Bicarbonatlösung sich in einem offenen Glase befindet, so entweicht dieser kleine Teil an Kohlensäure, der hier gebildet ist, leicht aus dem Wasser, und die Bicarbonatlösung enthält daher etwas Carbonat, das natürlich gegen Phenolphthalein alkalisch reagiert. Unsere Untersuchungen über die Kohlensäure ergeben, daß diese eine Säure ist, wie jede andere und sich genau so wie jede andere Säure verhält. Sie läßt sich daher auch mit Alkali  $[\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{NaOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ usw.}]$  und Phenolphthalein nach der Formel  $\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$  glatt und genau titrieren. Man muß nur dafür sorgen, daß sie ihrer Neigung, als Gas aus dem Wasser zu entweichen, nicht folgen kann.

Die Konsequenz dieser Beobachtungen ist aber die, daß auch Soda sich mit Salzsäure bis zu  $\text{NaHCO}_3$  genau titrieren lassen muß, wenn man nur die oben angedeuteten Vorsichtsmaßregeln gegen das Entweichen der Kohlensäure aus dem Wasser beobachtet.

In unserer genannten Arbeit haben wir ein einfaches Mittel angegeben, wie dem Kohlensäureverlust während der Titration zu steuern ist, das darin besteht, nicht im offenen Glase oder Erlenmeyer, sondern in mit Gummistopfen verschlossenen Meßkolben zu titrieren. Nach jedem Zusatz von Titrierflüssigkeit wird der Stopfen aufgesetzt und vorsichtig umgeschüttelt. Die etwa in den Luftraum entwichene Kohlensäure kommt dabei mit dem Absorptionsmittel wieder in Berührung und kann so nicht verloren gehen.

Dieses Verfahren der Titration wandten wir nun auf Gemische von Natronlauge und Natriumcarbonat an, die von fremder Hand hergestellt wurden. Neben der Titration im geschlossenen Kölbchen wurde des Vergleichs wegen auch im offenen Becherglase titriert. Die Titration im offenen Becherglase wurde mit aller Vorsicht ausgeführt. Die Titration im geschlossenen Kolben, wie im offenen Glase wurde sowohl ausgeführt mit Normal-salzsäure in der unverd. Lösung, als auch mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure in der stark verd. Lösung. Zum Verdünnen der Lösung darf nur ausgekochtes, dest. Wasser verwendet werden, da, wie genügend bekannt ist, die meisten dest. Wässer freie Kohlensäure enthalten; besonders wenn sie aus einem an Carbonathärte sehr reichem Wasser hergestellt werden, kann freie Kohlensäure in sehr beträchtlichen Mengen vorhanden sein, so daß ganz bedeutende Fehler entstehen können.

Die gegen Phenolphthalein farblosen Lösungen wurden mit Methylorange zunächst in der Kälte bis zum Umschlag weiter titriert. Da sowohl nach unseren Beobachtungen, wie auch nach Beobachtungen anderer Autoren Methylorange gegen größere Mengen von Kohlensäure nicht ganz unempfindlich ist, so kochten wir, nachdem der Indicator in der Kälte umgeschlagen war, auf, um die Kohlensäure zu entfernen, ließen dann erkalten und titrierten bis zum nochmaligen Umschlagen des Indicators weiter. Wir verbrauchten dabei stets noch 0,1 bis 0,4 ccm Säure. Aus dem so erhaltenen Methylorangewert und dem Phenolphthaleinwert wurde dann in der oben angegebenen Weise der Gehalt der Lösungen an Soda und Natronlauge berechnet<sup>5)</sup>.

Die erhaltenen Resultate finden sich übersichtlich zusammengestellt in der Tabelle 1.

Tabelle 1.

Nr.	Die untersuchte Lösung enthielt		Lösung unverdünnt, mit n. HCl titriert				Lösung stark verdünnt, mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl titriert			
			im geschloss. Kölbchen; gefunden		im offenen Becherglas; gefunden		im geschloss. Kölbchen; gefunden		im offenen Becherglas; gefunden	
	%		%		%		%		%	
	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1.	3,960	0,376	4,012	0,371	4,044	0,329	4,000	0,382	4,020	0,355
2.	0,792	4,792	0,840	4,749	1,048	4,473	0,776	4,834	1,091	4,416
3.	1,980	2,706	2,008	2,692	2,128	2,533	2,008	2,692	2,368	2,215
4.	0,396	1,071	0,404	1,049	0,470	0,962	0,400	1,055	0,464	0,970

<sup>4)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 617—631 (1910).

<sup>5)</sup> Die Indikatoren wurden in alkoholischer bzw.

wässriger Lösung 1:1000 verwendet. Auf etwa 200 ccm Titrierflüssigkeit wurden 10 Tropfen Phenolphthalein und 2 Tropfen Methylorange genommen

Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken: Zunächst ergibt sich deutlich der große Vorteil, den das Titrieren im geschlossenen Kőlbchen gegenüber dem offenen Glase besitzt. Die Zahlen für die Titration im geschlossenen Kőlbchen stimmen sehr genau, sowohl bei der Titrierung mit n.-Säure, als auch bei der Titrierung mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure mit dem wirklich vorhandenen Gehalte überein. Besonders typisch ist die Lösung 2, in der viel Soda neben wenig Natronlauge vorhanden war, ein Fall, bei dem ja die Bestimmung nach Lunge und Lohhöfer besonders ungenau werden soll. In der Tat ist dies im offenen Glase der Fall. Die Zahlen für Soda liegen um 0,3—0,4% unter dem wirklich vorhandenen Gehalt; an Natronlauge wurde dagegen entsprechend zuviel gefunden. Im geschlossenen Kőlbchen wird jedoch genau der richtige Gehalt ermittelt. Die Beobachtung von Lunge und Lohhöfer, daß die Bestimmung besonders bei hohem Gehalte an Soda ungenau wird, scheint demnach wohl in erster Linie darauf zurückzuführen zu sein, daß die in größeren Mengen entstehende Kohlensäure auch in größeren Mengen entweicht.

Gemische von Alkalilauge und Alkalicarbonaten können Bicarbonat nicht enthalten, da dies sich mit überschüssigem Hydroxyd in Carbonat umsetzen würde. Dagegen kann ein Alkalicarbonat durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft Bicarbonat bilden, und es kann von Interesse sein, Bicarbonate neben Carbonaten zu bestimmen. Wir ließen uns von dritter Hand eine konz. Lösung von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat herstellen, die wir ebenfalls im geschlossenen und offenen Kőlbchen in starker Verdünnung in derselben Weise, wie oben angegeben, mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure titrierten. Das Resultat dieser Bestimmungen ergibt sich aus folgender Tabelle.

Tabelle 2.

Die untersuchte Lösung enthält %		Lösung stark verdünnt titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl			
		in geschlossenen Kőlbchen gefunden %		im off. Becherglas gefunden %	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$
4,240	3,600	4,367	3,326	4,516	3,091

Die Zahlen für Soda und Natriumbicarbonat zeigen hier eine nicht so weitgehende Übereinstimmung mit den vorhandenen Werten wie bei den Untersuchungen, die in der vorigen Tabelle niedergelegt sind, doch dürfte das Resultat für die Praxis genügen.

Bei der Titration derartiger Gemische im geschlossenen Kőlbchen ist der Umschlag zwar ganz erheblich besser, als im offenen Glase, aber ein ganz scharfer Übergang von Rot auf Farblos, der durch 1 oder 2 Tropfen bewirkt würde, ist ebenfalls nicht vorhanden.

Wir versuchten deshalb, umgekehrt zu titrieren. Wir gingen zu dem Zwecke in der Weise vor, daß wir zunächst in einer Portion der zu untersuchenden Lösung die Alkalität mit Methylorange bestimmten, dann zu einer zweiten Portion in ein Kőlbchen die

bei der Alkalitätsbestimmung verbrauchte Säuremenge auf einmal zusetzten, nun den Stopfen aufsetzten, die Flüssigkeit vorsichtig mischten und dann die in Freiheit gesetzte Kohlensäure mit Natronlauge und Phenolphthalein zurücktitrierten. Hierbei zeigte sich nun, wie wir das erwartet hatten, daß der Umschlag von Farblos auf Rot mit 1—2 Tropfen Lauge sehr scharf war. Der Grund für den weniger guten Umschlag beim Titrieren mit Säure auf Farblos ist wahrscheinlich der, daß, wenn alle Soda in Bicarbonat übergeführt ist, jeder weitere Tropfen Salzsäure nur immer aus dem Natriumbicarbonat Kohlensäure frei macht. Da diese überschüssige Kohlensäure sich aber nur zu einem Teile dissoziiert, so wird man zur Hervorbringung der völligen Entfärbung mehr Salzsäure gebrauchen, als man nötig hätte, wenn die Salzsäure als solche in der Lösung verbliebe.

Bei der umgekehrten Titration der freien Kohlensäure mit Natronlauge wirkt der geringste Überschuß von Natronlauge im vollen Maße auf Phenolphthalein ein, so daß hier der Umschlag mit weniger Natronlauge hervorgebracht wird.

Wir titrierten nun nach diesem Verfahren alle untersuchten Lösungen und fanden dabei folgendes:

Tabelle 3.

Nr.	Die untersuchte Lösung enthält %			Gefunden durch Rücktitrieren mit NaOH		
	NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$	NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$
1	3,960	0,376	—	3,960	0,436	—
2	0,792	4,792	—	0,832	4,759	—
3	1,980	2,706	—	1,944	2,777	—
4	0,396	1,071	—	0,364	1,102	—
5	—	4,240	3,600	—	4,240	3,528

Sowohl die Zahlen für die Sodanatronlauge als auch die Zahlen für das Sodabicarbonatgemisch zeigen also vollste Übereinstimmung mit den vorhandenen Werten.

Die Hauptergebnisse unserer Arbeit fassen wir in folgende Schlußsätze zusammen:

1. Alkalicarbonate können neben Ätzalkalien oder Bicarbonaten mit Säure unter Verwendung von Phenolphthalein und Methylorange als Indicatoren genau titriert werden, wenn man nur durch Vornahme der Phenolphthaleintitration im geschlossenen Kőlbchen dafür sorgt, daß während der Titration keine Kohlensäure entweichen kann.

2. Eine genaue Bestimmung der Alkalicarbonate neben Ätzalkalien oder Bicarbonaten kann man auch in der Weise ausführen, daß man zunächst die Methylorangealkalität feststellt, dann die dabei verbrauchte Säure zu einer neuen Portion der zu untersuchenden Lösung in ein Kőlbchen zugibt und nun mit Phenolphthalein und Natronlauge die in Freiheit gesetzte Kohlensäure im geschlossenen Kőlbchen zurücktitriert. Der Umschlag von Farblos auf Rot ist dabei schärfer als bei der umgekehrten Titration von Rot auf Farblos. [A. 55.]