

Zweiter Abschnitt.

G a y - L u s s a c.

Alkalimetrie.

Allgemeines.

Die Alkalimetrie umfasst alle Aufgaben, welche sich auf die Operation des Sättigens von Alkalien und Säuren gründen. Es wird also die Acidimetrie ebenfalls dahin gerechnet, da man durch Uebersättigen mit einer bestimmten Menge Alkali jede acidimetrische Aufgabe in eine alkalimetrische, und umgekehrt, verwandeln kann.

Die alkalimetrische Probe wird immer nach der sichtbaren Farbenveränderung beurtheilt, welche gewisse organische Farbstoffe durch Alkalien und Säuren erleiden. Als solche sind allgemein angewendet das Lackmus, das Fernambuk- und Campechenholz.

Als Grundlage dient, nach meinem System, für die ganze Alkalimetrie die krystallisirte Kleesäure. Darnach stelle ich ein vollkommen kohlensäurefreies Aetznatron und nach diesem eine reine Salpetersäure her, welche also mit der Kleesäure gleichwerthig ist.

Erstes Capitel.

Kleesäure als Grundlage der Alkalimetrie.

Die krystallisirte Kleesäure ($C_2O_3 + 3 aq. = 63$) stellt luftbeständige, farblose Krystalle von bedeutend saurem Geschmack und starker Wirkung auf Pflanzenfarben dar. Sie kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor und lässt sich durch Umkrystallisiren sehr leicht in noch grösserer Reinheit darstellen.

Wenn man die rohe Kleesäure des Handels in Wasser auflöst, so bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches kleesaurer Kalk ist.

Er wird, im verschlossenen Platintiegel geglüht, grau, braust dann mit Säuren und giebt die Reaction von Kalk. Er rührt offenbar von Anwendung des Brunnenwassers zum Umkrystallisiren her.

Eine andere Verunreinigung besteht in einem kleinen Rückhalte von saurem klee-saurem Kali. Wenn man die umkrystallisirte Säure in einem Platintiegel sublimirt und zuletzt zerstört, so bleibt eine kleine Menge eines weissen Körpers übrig, der sich als kohlen-saures Kali herausgestellt hat. Er ist in Wasser löslich, reagirt dann stark alkalisch und giebt mit Chlorplatin den bekannten krystallinischen Niederschlag. Bei einem Versuche hinterliess eine zweimal krystallisirte Säure von 50 Grm. Säure 0,118 Grm. kohlen-saures Kali, welche als saures klee-saures Kali vorhanden waren. Man hätte nun hieraus schon eine corrigirte Zahl für diese Kleesäure berechnen können, allein ich zog es doch vor, dieselbe lieber ganz rein darzustellen.

Bei den Lösungen der Kleesäure bemerkt man, dass gegen Ende ein sehr schwerlöslicher Salzrest bleibt, welcher nur mittelst Anwendung von Wärme in Lösung übergeht. Wenn man diesen Salzrest ganz zurücklässt, statt ihn durch Wärme zu lösen, so erhält man aus der Lösung fast ganz reine Krystalle. Ich führe deshalb die Reinigung der Kleesäure in der Art aus, dass ich die rohe Säure pulvere und mit lauwarmem destillirtem Wasser in einem Kolben übergiesse, so dass noch ein grosser Theil der Säure ungelöst zurückbleibt. Ich filtrire nun sogleich und stelle die Flüssigkeit zur Krystallisation hin. Die Krystalle lasse ich auf einem Trichter abtropfen und dann auf Filtrirpapier an freier Luft abtrocknen, bis nicht mehr das geringste Haften von Krystallen an einander und am Papier stattfindet. Diese so gereinigte Kleesäure dient zur Grundlage der Alkalimetrie. Sie empfiehlt sich zu diesem Zwecke durch folgende Eigenschaften:

1) Sie ist stark sauer und steht der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Pflanzenpigmente kaum nach.

2) Sie ist im trockenen Zustande unveränderlich. Sie zerfliesst nicht und verwittert nicht. Man kann sie deshalb mit der grössten Ruhe und Sicherheit auf der Wage in beliebiger Menge auswägen. Hierin hat sie einen wesentlichen Vorzug vor der Schwefelsäure, welche als eine Flüssigkeit an sich nicht leicht in beliebiger Menge abgewogen werden kann, dann auch während des Abwägens rasch Wasser anzieht.

Die Reinheit der Schwefelsäure als wirkliches erstes Hydrat ist schwer festzustellen, wenn sie auch gleich nach der Bereitung dieser Bedingung entsprochen hätte, so wird sie doch durch öfteres Oeffnen der Flasche und schlechten Verschluss allmählig wasserhaltiger und man kann den ganzen Inhalt einer Flasche nicht mit absoluter Sicherheit ausgebrauchen. Nach den Versuchen von Marignac ist aber selbst die durch Abdestillation concentrirte Schwefelsäure nicht das erste Hydrat, sondern hält constant $\frac{1}{12}$ Atom Wasser mehr. Die Kleesäure ändert sich aber weder in der Flasche, noch an freier Luft.

Wollte man die Stärke der Schwefelsäure gegen trockenes kohlen-saures Natron feststellen, so hat man zwar einen leicht rein darzustel-lenden Stoff als Grundlage, allein eine Sättigungsoperation, welche we-gen der bis zu Ende sich entwickelnden Kohlensäure und ihrer Wirkung auf Lackmus in hohem Grade unsicher ist. Da man nun keine reine kohlen-säurefreie Alkalien in bestimmter Zusammensetzung herstellen kann, so zog ich es vor, als Grundlage der Alkalimetrie eine luftbestän-dige Säure zu nehmen.

3) Die Kleesäure zersetzt sich nicht in Lösung, sie schimmelt nicht wie Weinsäure und Citronensäure, mit denen sie die Eigenschaft des festen Zustandes gemein hat.

4) Sie ist nicht flüchtig in heissen und kochenden Flüssigkeiten.

5) Einzelne verschüttete Tropfen trocknen ein, ohne eine Zerstö-rung von Kleidungsstücken nach sich zu ziehen. Schwefelsäuretropfen erscheinen auch anfänglich nur als Feuchtigkeit, durch Eintrocknen con-centriren sie sich und zerstören das damit befeuchtete Gewebe. Beim Arbeiten im Sitzen ist dies nicht zu übersehen. Die Anwendung der Kleesäure als alkalimetrisches Mittel ist im November 1854 von Astley Price in der Chemical-Gazette veröffentlicht worden. Ich bemerke, dass ich die Methode schon im September 1852 bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Wiesbaden vorgetragen habe.

Zweites Capitel.

Darstellung der Normalprobesäure.

Man wäge auf einer guten Wage genau 63 Grm. = 1 Atom in Grammen ausgedrückt, krystallisirte Kleesäure ab, bringe sie, auf Glanz-papier gelegt, vorsichtig in eine Litreflasche, fülle diese zwei Drittel mit destillirtem Wasser voll und bewirke die Lösung durch Umschwen-ken; dann fülle man destillirtes Wasser bis nahe an die Marke nach und bringe die Temperatur der Flüssigkeit auf 14° R.; alsdann fülle man eine Pipette mit destillirtem Wasser, halte die Litreflasche schwe-bend an dem obersten Theile des Halses zwischen Zeigefinger und Dau-men der linken Hand gerade vor die Augen und lasse nun destillirtes Wasser aus der Pipette nachfliessen, bis der unterste Punkt der con-caven Flüssigkeitscurve mit der Marke zusammenfällt.

Man verschliesse die Litreflasche und schüttle mehrere Male tüchtig durch.

Diese nun richtig gestellte Normalprobesäure fülle man in eine dazu bestimmte Flasche, welche gut verschlossen ist. Ich bezeichne die Säure, ausser der Etiquette, mit einem daran geklebten grossen Stücke von rothem Papier, sowie die Normalnatronlösung mit blauem Papier,