

Om Anvendelsen af normalt Natriumoxalat i Titreranalysen.

Af

S. P. L. Sørensen.

Ved forskellige Lejligheder¹⁾ har Forfatteren af nærværende Afhandling paapeget de Fordele, som Benyttelsen af Natriumoxalat ved Indstillingen af Normal-Syrer og Normal-Kaliumpermanganatopløsninger frembyder. Særlig har jeg fremhævet, at Natriumoxalat let fremstilles i ren Tilstand, at det krystalliserer vandfrit, at det ikke er hygroskopisk og derfor dels kan opbevares uforandret i Aarevis, dels kan afvejes med stor Nøjagtighed, og endelig at Operationerne ved Bestemmelsen af Normal-Vædsdens Styrke ere simple og kun kræve liden Tid. Principet for Indstillingen af en Kaliumpermanganatopløsning ved Hjælp af Natriumoxalat behøver ingen nærmere Omtale, for Normal-Syrers Vedkommende er Methodens Princip følgende: En nøjagtig afvejet Mængde Natriumoxalat omdannes ved forsigtig Glødning i en Platindigel til en Blanding af Natriumkarbonat og Natriumhydroxyd, paa hvilken Syren indstilles, men hvis Vægt og Sammensætning ikke kendes og ikke behøver at

¹⁾ Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi I pag. 173, 1896; Zeitschrift f. analyt. Chemie, Jahrgang XXXVI pag. 639, 1897; Bericht über den III internationalen Congress für angewandte Chemie Wien 1898. Band I pag. 1.

kendes, da det for Titreringen betydende Tal, Natriummængden og den dermed æquivalente Syremængde kan udregnes af den afvejede Natriumoxalatmængde.

De Forsøgsresultater, jeg hidtil har offentliggjort for at godtgøre Methodens Paalidelighed, ere vundne ved paa almindelig maaltitrimetrisk Vis og med forskellige Prøver Natriumoxalat som Udgangsmateriale at indstille en Svovlsyre, hvis Styrke i Forvejen var bekendt ad anden Vej. De derved vundne Resultater stemme saa godt overens, som man efter Methodens Art kan vente sig, idet den største Afvigelse saavel mellem to Bestemmelser indbyrdes som mellem den ved Hjælp af Natriumoxalat fundne og den ad anden Vej fundne Styrke af den foreliggende Svovlsyre i Forhold til hele den fundne Mængde kun beløber sig til omtrent 1 : 500. Forsøgenes Antal var imidlertid kun ringe og, som allerede antydet, den benyttede Fremgangsmaade ikke saa nøjagtig, at det herigennem kunde afgøres, om den omtalte Methode i sit Princip indeholdt Fejlkilder, der vel ingen Rolle spillede ved en almindelig Titration, men som man ikke kunde undlade at tage Hensyn til ved nøjagtigere Arbejder, ja som muligvis helt kunde udelukke Anvendelsen af Natriumoxalat ved saadanne Arbejder. Som mulige Fejlkilder kunde f. Ex. tænkes en Støvning af Stoffet, idet Kulilten ved Sønderdelingen gik bort, eller en Forflygtigelse af Natrium ved Glødning af det kulholdige Natriumkarbonat o. s. v. For om muligt at bringe Klarhed paa disse Punkter og for i det hele taget at fastslaa Methodens Nøjagtighed og Brugbarhed har jeg taget hele Spørgsmaalet op til fornyet og grundig Undersøgelse, og Resultatet af denne Undersøgelse foreligger i nærværende Afhandling.

Undersøgelsen falder i tre Afsnit, af hvilke det første behandler Spørgsmaalet om, hvorvidt Omdannelsen af Natriumoxalat til Natriumkarbonat og Natriumhydroxyd ved Glødning kan give Anledning til Fejl og da til hvilken, med andre Ord, om en Syreindstilling ved Hjælp af den samme Art Natrium-

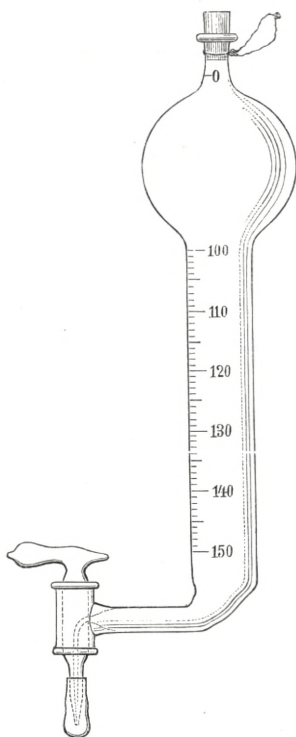
oxalat giver konstante Resultater, selv om Glødningen udføres paa forskellig Maade. Det andet Afsnit behandler det lige saa vigtige Spørgsmaal om, hvilke Urenheder en forelagt Prøve Natriumoxalat kan antages at indeholde, paa hvilken Maade disse kunne eftervises, og hvilken Betydning de have for Benyttelsen af Natriumoxalat i det her omtalte Øjemed. Endelig følger som et tredje, lille Afsnit en Sammenligning mellem forskellige Prøver Natriumoxalat af forskellig Oprindelse.

I.

Til alle i dette Afsnit omtalte Forsøg benyttedes samme Art Natriumoxalat, nemlig et fra Firmaet C. A. F. Kahlbaum i Berlin indkøbt Præparat mrk. «Natriumoxalat mit Weingeist gefällt — 7 Mk. pr. Kilo»; det betegnes i de følgende Afsnit som «Natriumoxalat K».

Første Forsøgsrække. Afvejningen af Stoffet foretoges i et lille Filtervejglas med Tilbagevejning af dette sidste; Fejlen ved hver Vejning var højst $\pm 0,1$ Milligram. Fra Filtervejglasset bragtes Stoffet forsigtigt over i en Platindigel med tæt sluttende Laag, og i denne foretoges Sønderdelingen af Natriumoxalatet. Som Varmekilde benyttedes altid en almindelig Berzelius-Spirituslampe, hvorpaa jeg havde anbragt et af de fra Argand-Gaslamperne kendte Lerrør, der tjente som en udmærket Samler for den varme Luft og tillod mig at regulere Varmetilførslen temmelig nøje uden i væsentlig Grad at generes af Træk i Lokalet. Den forskellige Maade, hvorpaa Opvarmningen foretoges i de forskellige Forsøg, fremgaar af den sidste Rubrik i omstaaende Tabel I. Den Svovlsyre, hvis Styrke jeg ønskede at finde, var omtrent $\frac{1}{10}$ normal, og det samme gjaldt en Natriumhydroxydopløsning, hvis Styrke i Forhold til Svovlsyrens var en saadan, at 1 Gram Natriumhydroxydopløsning svarede til 0,9614 Gram Svovlsyre (Middeltal af 4 Forsøg med største Afvigelse fra Middeltallet af 0,0002; de anvendte Mængder

af Normal-Vædskerne varierede fra 101 til 138 Gram). Begge Normal-Vædskerne opbevaredes i Glasflasker med tæt sluttende Glasprop, og til yderligere Sikring mod Fordampning anbragtes over Glasproppen et Bægerglas, hvis Rand ved Hjælp af Vaseline sluttede fuldstændig tæt til Flaskens øverste Del, men ikke berørte Flaskehalsen eller Proppen. Afvejningen af Normal-Vædskerne foretoges i Buretter af Form som hosstaaende Skitse;



de lukkedes foroven med en tæt sluttende Korkprop og forneden med en lille, tilsleben Glashætte. Som Indikator ved Titreringen benyttedes Fenolftalein ($\frac{1}{2}$ Gram Fenolftalein i en Blanding af 50^{cc} Vand og 50^{cc} Vinaand, til hvert Forsøg brugtes 10 Draaber af denne Opløsning).

Forsøgets Gang var iøvrigt denne: Lidt mere end den beregnede Mængde Svovlsyre afvejedes i et højt, temmelig smalt Bægerglas, denne Afvejning faldt paa Grund af Burettens Inddeling slet ikke besværlig; derefter anbragtes Platindiglen med det sønderdelte

Natriumoxalat i oprejst Stilling i Syren, hvis Rumfang altid var et saadant, at Syren ikke trængte ind i Diglen; ved Diglens Side anbragtes Digellaaget. Ved Hjælp af en Pipette vædedes Diglens Indhold dernæst med Vand, selvfølgelig uden at Pipetten rørte Diglen, hvorpaa Bægerglasset dækkedes med en Glasskaal, der vendte den udbuede Flade nedad i Bægerglasset. Naar

Diglens Indhold var fuldstændig gennemvædet af Vand, og en Støvning ved en pludselig Kulsyreudvikling derfor ikke kunde befrygtes, bevægedes Bægerglasset saaledes, at Diglen væltede, hvorefter Diglens Indhold under Omrystning og Opvarmning paa Vandbad opløstes i Syren. Naar Kulsyren var bortkogt paa Vandbadet, bragtes Bægerglassets Indhold over i en konisk Kogeflaske, hvori Titreringen skulde foretages; i de Forsøg, hvor Kullet ikke var brændt fuldstændig bort, maatte Vædsken filtreres over i Kogeflasken gennem et lille rent Filter, men Udvaskningen af dette behøvede ikke at være særlig omhyggelig, naar jeg blot sørgede for, at det benyttede Syreoverskud kun var ringe. Efter Tilsætning af Indikatoren udkogtes den i Kogeflasken værende Vædske, idet der stadig under Kogningen gennem et bøjet Glasrør, der hængte paa Kogeflaskens Krave og mundede ud lige over Vædskeoverfladen, lededes ren, fuldstændig ammoniak- og syrefri, ogsaa kulsyrefri Luft ind i Kolben. Efter $\frac{1}{4}$ Times Kogning slukkedes Lampen, og af Natriumhydroxydburetten tildryppedes saa meget af Natriumhydroxydopløsningen, at Vædsken farvedes svagt rød, hvorpaa der atter tildryppedes 3—4 Draaber af Svovlsyren. Derefter fandt den sidste Udkogning og Indkogning af Vædsken til et bestemt Rumfang (180^{cc}) Sted, hvorefter Kolben under Tilledning af en livlig Strøm af ren Luft dækkedes med et lille Urglas med passende Indskæring for Tilledningsrøret og endelig køledes først i Luften, dernæst i koldt Vand til almindelig Temperatur, hvorefter Slutningstitreringen til ganske svag, rød Farve foretoges. En Draabe af den anvendte Natriumhydroxydopløsning gav en meget tydelig Overgang fra ufarvet til rød Vædske, og ved Hjælp af den anvendte Luftstrøm kunde den røde Farve holdes i flere Timer uden i væsentlig Grad at bleges, medens blot nogle faa Omrystninger i en Kolbe med almindelig Luft var tilstrækkelig til at faa den fuldstændig til at forsvinde.

Uden iøvrigt at gaa nærmere ind paa nogle Forsøg, jeg har anstillet for at se, hvilken Rolle Mængden af Fenolphthalein,

Vædskens Rumfang, Temperaturen og endnu flere Faktorer spille ved Titreringen, skal jeg blot for Fuldstændighedens Skyld anføre et Par Forsøg: a) 300^{cc} Vand, hvortil der var sat 10 Draaber Fenolphaleinopløsning udkogtes, inddampedes og afkøledes under stadig Tilledning af ren, kulsyrefri Luft paa den netop beskrevne Maade, Vædsken viste sig ufarvet, men antog med 1 Draabe af den c. $\frac{1}{10}$ normale Natriumhydroxydopløsning en smuk, rød Farve. — b) Ganske samme Udfald fik Forsøget, naar der før Udkogningen af de 300^{cc} Vand deri opløstes $\frac{1}{70}$ eller $\frac{1}{7}$ Gram-ækvivalent rensed og derefter med Vinaand fældet og endelig fire Gange af Vand omkrystalliseret Natriumsulfat. Disse Mængder Natriumsulfat svare paa det nærmeste til de ved Titreringen i Forsøgsrække I og II tilstedeværende Mængder, og Udfaldet af de tre her nævnte Forsøg viser, at den Fejl, man ved Titreringen, udført paa den ovenfor beskrevne Maade, begaar, højst svarer til 1 Draabe af en $\frac{1}{10}$ normal Vædske.

De forbrugte Normal-Vædskers Vægt fandtes naturligvis ved Vejning af Buretteerne før og efter Forsøget; hver Vejning foretoges med en Nøjagtighed af $\frac{1}{2}$ Centigram.

Da Vejefejlen ved Afvejningen af Stoffet kan beløbe sig til $\pm 0,2$ Milligram eller i Forhold til den afvejede Mængde 1 : c. 4000, og da endvidere de fire Burettevejninger kunne give en Vejefejl af 2 Centigram, og Farveomslaget ved Titreringens Slutning kan give en Fejl af 1 Draabe eller i Vægt 3 Centigram, hvilke 5 Centigram tilsammen i Forhold til den hele forbrugte Syremængde udgør omtrent 1 : 2500, kan den største Afvigelse fra Middeltallet, naar der foruden de her nævnte ikke findes betydende Fejlkilder, højst blive $1 : 4000 + 1 : 2500 = 1 : 1540$. Da det af Tabellen fremgaar, at den største Afvigelse fra Middeltallet kun er 0,00015 eller i Forhold til den hele fundne Mængde 1 : 3400, ses det, at de Fejl, som kunne indløbe ved Sønderdelingen af Natriumoxalatet paa forskellig Maade, ere saa smaa, at de ikke kunne mærkes ved Maalinger paa den nu beskrevne Maade. Middelfejlen ved en Maaling, beregnet efter

Tabel I.
Første Forsøgsrække.

For- søgets Nr.	Afvejet Mængde Natrium- oxalat.	Forbrugt Mængde Svovlsyre- opløsning.	Forbrugt Mængde Natrium- hydroxyd- opløsning.	Mængden af Svovlsyre i 100 Gr. Svovlsyre- opløsning.	Bemærkning.
1	0,8267 Gr.	119,59 Gr.	1,13 Gr.	0,51024 Gr.	Temmelig hurtig Sønderdeling ved stigende Varme i Løbet af $\frac{1}{2}$ Time, noget Kul tilbage. Ingen Smeltning af Natriumkarbonatet.
2	0,8298 Gr.	120,46 Gr.	1,59 Gr.	0,51030 Gr.	Sønderdeling som ved Forsøg Nr. 1, men derefter, med Digellaaget ikke fuldt paasat, Bortbrænding af alt Kul ved stærkere Varme, dog uden Smeltning af Natriumkarbonatet.
3	0,9870 Gr.	142,09 Gr.	0,66 Gr.	0,51030 Gr.	Ganske som ved Forsøg Nr. 2.
4	0,8137 Gr.	117,23 Gr.	0,59 Gr.	0,51014 Gr.	Ganske som ved Forsøg Nr. 1.
5	0,8056 Gr.	115,93 Gr.	0,50 Gr.	0,51035 Gr.	Ganske som ved Forsøg Nr. 1.
6	0,8942 Gr.	128,64 Gr.	0,51 Gr.	0,51034 Gr.	Temmelig hurtig Sønderdeling, dernæst, med Digellaaget ikke fuldt paasat, saa stærk Varme, at Diglens nederste Halvdel var tydelig glødende, alt Kul brændte bort, og Natriumkarbonatet smeltede omtrent fuldstændig.
7	0,8277 Gr.	120,49 Gr.	1,95 Gr.	0,51035 Gr.	Opvarmet meget forsigtigt og langsomt, saa at der kun dannedes lidt Kul: dette bortbrændtes fuldstændig ved saa lav Temperatur, at Diglens Bund netop var synlig rødglødende, men Natriumkarbonatet smeltede ikke.
Middel =				0,51029 Gr.	

den almindelige Formel $E = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$ er kun 0,00008 eller 1 : 6400.

Anden Forsøgsrække. Ved de til denne Række hørende Forsøg har jeg reduceret Betydningen af de ovenfor nævnte Forsøgsfejl paa flere Maader, men særlig ved at gøre den anvendte Mængde Natriumoxalat omtrent 10 Gange saa stor som ved Forsøgene i første Forsøgsrække uden i tilsvarende Grad at forøge Fejlens Størrelse. Fremgangsmaaden ved Forsøgenes Udførelse er i sit Princip den samme som ved første Forsøgsrække, her skulle derfor kun Afvigelserne omtales.

Afvejningen af Natriumoxalatet foretoges som før i et lille Filtervejglas, men den største Fejl ved en Vejning beløb sig næppe til mere end 0,05 Milligram, idet der 1) benyttedes et Filtervejglas af samme Størrelse og Vægt som det, hvori Afvejningen af Stoffet foretoges, som Thara, 2) benyttedes Dobbeltvejning, 3) benyttedes korrigerede Lodder og 4) toges Hensyn til Tryk og Temperatur under Vejningen. Den hele Vejefejl ved en Natriumoxalatafvejning var derfor højst 0,1 Milligram eller i Forhold til den afvejede Mængde højst 1 : c. 80000.

Vægtfylden af Natriumoxalatet var Hr. Cand. mag. J. P. Jakobsen saa elskværdig at bestemme, jeg bringer ham derfor min bedste Tak. Angaaende Bestemmelsen har Hr. Jakobsen meddelt mig følgende: «Da Natriumoxalat opløses i Vand, men kun i yderst ringe Grad i absolut Alkohol, bestemtes først Saltets Vægtfylde i Forhold til en mættet, alkoholisk Opløsning af Saltet og dernæst denne Opløsnings Vægtfylde i Forhold til destilleret Vand. Produktet af disse to Vægtfylder gav Vægtfylden af Natriumoxalatet, der fandtes at være 2,34.»

Medens den benyttede Natriumhydroxydopløsning var af en lignende Styrke som ved første Forsøgsrække, var den benyttede fortyndede Svovlsyre omtrent 10 Gange saa stærk, saa at der omtrent svarede 10 Draaber Natriumhydroxydopløsning til 1 Draabe Svovlsyre. Naar Svovlsyreburetten var vejjet, aftappedes som i første Forsøgsrække i Bægerglasset lidt, helst kun nogle

Draaber mere end den til den afvejede Natriumoxalatmængde beregnede Svovlsyremængde, og desuden anbragtes en enkelt Draabe af Svovlsyren i et Reagensglas, der indtil Brugen opbevaredes under et stort Bægerglas, derefter kunde Svovlsyreburetten strax vejes tilbage.

Ved Titreringens Udførelse gik jeg da saaledes frem: Efter at den med Natriumoxalatet glødede Digel som i første Forsøgsrække var bleven behandlet med den afvejede Svovlsyre, og efter at den vundne Opløsning efter Opvarmning paa Vandbad, og om fornødent efter Filtrering, var anbragt i en konisk Kogeflaske og Indikatoren tilsat, bortkogtes under Tilledning af ren og kulsyrefri Luft al Kulsyre af Vædsken, hvorefter der tildryppedes Natriumhydroxyd til rød Farve, derefter tilsattes den i Reagensglasset opbevarede, med Vand fortyndede Draabe af Svovlsyren, Reagensglasset skylledes et Par Gange med Vand, og dette heldtes ligeledes i Kogeflasken. Da der herefter i Kogeflasken fandtes et Overskud af Svovlsyre, svarende til omtrent 10 Draaber Natriumhydroxydopløsning, kunde 6—7 Draaber af denne sidste Opløsning tildryppes, hvorefter den endelige Udskogning og Afkøling og Titrering kunde foretages som ved første Forsøgsrække. Den Fejl, der begaas ved Farveomslaget, svarer saaledes til 1 Draabe eller 3 Centigram Natriumhydroxydopløsning, der atter svarer til 3 Milligram af Svovlsyren.

Vejefejlen ved en Vejning af en Burette kunde, som en Række Kontrolvejninger viste mig, trods alle Forsigtighedsregler (en lignende, men tom Burette som Thara, Hensyntagen til Temperatur og Tryk under Vejningen o. s. v.) naa op til 2 Milligram, men den sædvanlige Vejefejl var langt mindre. Ligeledes viste Kontrollforsøg mig, at særlig Svovlsyreburetten var tæt, idet den kunde henstaa i flere Døgn uden at tabe 2 Milligram i Vægt. Den samlede Vejefejl ved Svovlsyrens Afvejning kan derfor højst være 4 Milligram, medens Vejefejlen ved Natriumhydroxydopløsningens Afvejning bliver uden Betydning. Farveomslagsfejlen + Syreafvejningsfejlen kan altsaa højst være 7

Milligram eller i Forhold til den hele anvendte Svovlslyremængde 1 : c. 20000. Dersom der ved et Forsøgs Udførelse ikke fandtes andre betydende Fejlkilder end de her nævnte, maatte Resultatet af en Bestemmelse derfor afvige fra Middeltallet med en Størrelse, der i Forhold til den hele fundne Mængde højst var $1 : 80000 + 1 : 20000 = 1 : 16000$.

Til yderligere Oplysning om Arbejdsmaaden ved denne Forsøgsrækkes Udførelse skal jeg her anføre alle Vejningerne ved et enkelt Forsøg og dertil knytte endnu nogle Bemærkninger, der gælde alle til denne Forsøgsrække hørende Forsøg.

(Tabel III, Forsøg Nr. 12).

Afvejning af Natriumoxalatet.

Filtervejglas + Natriumoxalat = Tharafiltevejglas + 9,37408 Gr.¹⁾

Tharafiltevejglas + 9,37459 Gr. = Filtervejglas + Natriumoxalat.

Temp. 14,5° C., Tryk 764,5^{mm}.

Middeltallet af 9,37408 Gr. og 9,37459 Gr. er 9,37433 Gr.

Efter Korrektion for Vægtloddernes Fejl: 9,37381 Gr.

Korrigeret Vægt ved 15° C. og 760^{mm}'s Tryk 9,37385 Gr.²⁾

Filtervejglas + Rest af Natriumoxalat = Tharafiltevejglas +
1,11206 Gr.

Tharafiltevejglas + 1,11241 Gr. = Filtervejglas + Rest af Natriumoxalat.

Temp. 15° C., Tryk 764,5^{mm}.

Middeltallet af 1,11206 Gr. og 1,11241 Gr. er 1,11223 Gr.

Efter Korrektion for Vægtloddernes Fejl: 1,11226 Gr.

Korrigeret Vægt ved 15° C. og 760^{mm}'s Tryk 1,11226 Gr.

Afvejnet Natriumoxalatmængde . . . 8,26159 Gr.

¹⁾ Ved Bestemmelsen af dette Tal er jeg gaaet frem paa sædvanlig Maade, idet jeg, ved gentagne Gange gennem Loup at iagttage 3 paa hinanden følgende Svingninger af Vægtens Viser, har bestemt Ligevægtsstillingen med paalagte Lodder: 9,3740 Gr. og dernæst paa samme Maade Ligevægtsstillingen med paalagte Vægtlodder: 9,3745 Gr. Skiven paa Vægten var inddelt saaledes, at en Vægtforskel af 0,0005 Gr. gav en Forandring af Ligevægtsstillingen af c. 8 Delestreger; ved Aflæsningen af Svingningerne iagttoges Udsvinget let med en halv Delestregs Nøjagtighed, og gentagne Bestemmelser af Ligevægtsstillingen afveg aldrig mere end en halv Delestreg, sædvanlig langt mindre, fra hinanden. Paa analog Maade udførtes alle Natriumoxalatvejninger i denne Forsøgsrække.

²⁾ Her som ved alle Vejninger i denne Forsøgsrække er Luftens Vægtfylde regnet lig tør Lufts Vægtfylde ved den iagttagne Temperatur og det

Afvejning af Svovlsyreopløsningen.

Burette + Svovlsyreopløsning = Tharaburette + 155,581 Gr.¹⁾Temp. 14°,5 C., Tryk 764,5^{mm}.

Efter Korrektion for Vægtloddernes Fejl: 155,583 Gr.

Korrigeret Vægt ved 15° C. og 760^{mm}'s Tryk 155,584 Gr.²⁾

Burette + Rest af Svovlsyreopløsning = Tharaburette + 31,526 Gr.

Temp. 15° C., Tryk 764,5^{mm}.

Efter Korrektion for Vægtloddernes Fejl: 31,526 Gr.

Korrigeret Vægt ved 15° C. og 760^{mm}'s Tryk 31,526 Gr.

Afvejnet Mængde Svovlsyreopløsning . . . 124,058 Gr.

Afvejning af Natriumhydroxydopløsningen.

Burette + Natriumhydroxydopløsning = Tharaburette + 36,196 Gr.³⁾

do. + Rest af do. = do. + 35,329 Gr.

Afvejnet Mængde Natriumhydroxydopløsning: 0,867 Gr.

svarende til en Vægt Svovlsyreopløsning af 0,086 Gr.

123,972 Gr.

Altsaa 8,26159 Gr. Natriumoxalat svarer til 123,972 Gr. Svovlsyreopløsning,
 o: 100 Gram Svovlsyreopløsning indeholder 4,87407 Gram H_2SO_4 .

Ved Bestemmelser, hvor det drejer sig om en saa stor Nøjagtighed som den, hvorom der her er Tale, kan Normal-Vædskernes mulige Forandring ved Optagelse af Bestanddele fra Opbevaringskarrene fra Forsøgsrækkens Begyndelse til dens

iagttagne Tryk, idet den derved begaaede Fejl bliver uden Betydning. Vejningerne ere alle reducerede til Middeltemperatur og Tryk, 15° C. og 760^{mm}, og tør Lufts Vægtfylde under disse Omstændigheder er sat lig 0,001226; under de i det her beskrevne Forsøg maalte Temperatur- og Trykforhold (14°,5 C. og 764,5^{mm}'s Tryk) er tør Lufts Vægtfylde 0,001235. Den Fejl, der begaas ved, at Glasmassen, svarende til den ringe Forskel i Vægten af de to Filtervejglas, ved Korrektionen regnes med Natriumoxalatets Vægtfylde og ikke med Glassets, er uden al Betydning og udjævnes tilmed sædvanlig ved en lignende Fejl ved Tilbagevejningen af Filtervejglasset med Resten af Natriumoxalatet.

¹⁾ Ogsaa her er Vejningen foretaget efter samme Princip som ved Natriumoxalatafvejningen, men paa en anden Vægt med større Bæreevne og med mindre Følsomhed. Afvejningens Nøjagtighed er foran omtalt.

²⁾ Vægtfylden af Svovlsyreopløsningen er sat lig 1, hvilket ingen betydende Fejl giver.

³⁾ Ved Natriumhydroxydopløsningens Afvejning spille Korrektionerne ingen Rolle i Sammenligning med den store Fejl (1 Draabe af Opløsningen), der kan begaas ved Titreringens Udførelse.

Afslutning, ikke lades ude af Betragtning. Hvad Svovlsyreopløsningen angaar, fremstilledes den ved Sammenblanding af ren, koncentreret Svovlsyre og friskt destilleret Vand; efter Forsøgsrækkens Afslutning afdampedes 131,61 Gram af denne fortyndede Syre i en Platindigel, og Resten underkastedes en svag Glødning. Platindiglen vejedes før og efter Operationen med en Platindigel af lignende Størrelse og Vægt som Thara, hver Gang med en Nøjagtighed af 0,05 Milligr. Vægtforøgelsen ved Inddampningen var kun 0,00043 Gram, hvilket altsaa vil sige, at 100 Gram Svovlsyreopløsning efter Forsøgsrækkens Afslutning indeholdt 0,00033 Gram ikke flygtige Bestanddele. I Resten fandtes let paaviselige Mængder af Svovlsyre, et netop paaviseligt Spor af Calcium samt, efter Flammereaktionen at dømme, ikke ganske smaa Mængder af Natrium, ganske som det var at vente. Selv om man imidlertid gaar ud fra, at Svovlsyren og Vandet ved Forsøgsrækkens Begyndelse ikke indeholdt ikke flygtige Bestanddele, saa at hele Inddampningsresten skriver sig fra Svovlsyrens Optagelse af alkaliske Bestanddele fra Glasset, vil hele Resten, regnet som Natrium- eller Calciumsulfat, svare til en Formindskelse af Svovlsyrens Styrke, der paa 100 Gram af Syreopløsningen vil være c. 0,00024 Gram Svovlsyre eller i Forhold til hele Svovlsyremængden 1 : c. 20000; Tallet er saa lille, at jeg intet Hensyn har taget dertil. Natriumhydroxydopløsningens Styrke bestemtes før Forsøgsrækkens Begyndelse som Middeltal af 4 Forsøg at være en saadan, at 1 Gram Natriumhydroxydopløsning svarede til 0,09906 Gram Svovlsyreopløsning (største Afvigelse fra Middeltallet 0,00001 Gram, til hvert Forsøg benyttet fra 138,251 Gram til 155,442 Gram Natriumhydroxydopløsning). Efter Forsøgsrækkens Slutning fandtes Styrken derimod som Middeltal af 2 Forsøg at være en saadan, at 1 Gram Natriumhydroxydopløsning svarede til 0,09930 Gram Svovlsyreopløsning (største Afvigelse fra Middeltallet 0,00002 Gram, til Forsøgene benyttet 142,641 og 143,430 Gram Natriumhydroxydopløsning). Natriumhydroxydopløsningen

var altsaa i det Fjerdingaar, der var forløbet fra første til sidste Indstilling, blevet omtrent $\frac{1}{400}$ stærkere, hvilket ligeledes maa hidrøre fra Optagelsen af alkaliske Bestanddele fra Glasset. Det ses imidlertid let ved en simpel Regning, at denne Forandring paa Grund af de ved Titreringen benyttede smaa Mængder af Natriumhydroxydopløsningen ingen Rolle spiller. Alle Forsøgene i denne Forsøgsrække ere derfor udregnede med den først fundne Værdi for Natriumhydroxydopløsningens Styrke, ved de senere udførte, i Afsnit III omtalte Forsøg har jeg derimod benyttet den sidst fundne Værdi.

Da den til hvert Forsøg anvendte, store Natriumoxalatomængde fyldte den benyttede Platindigel halvt, maatte jeg ved en nogenlunde hurtig Opvarmning af Stoffet sandsynligvis faa en ikke ringe Mængde Kul¹⁾, saa at dette Forholds Indflydelse paa Methodens Nøjagtighed ved nogle paa forskellig Maade udførte Forsøg kunde undersøges. Ligeledes maatte man vente, at Kulilteudviklingen begyndte ved Diglens Bund, saa at Kulilten havde et højt Lag af Saltet at passere igennem; havde Saltet Tilbøjelighed til at støve, maatte denne Tilbøjelighed derfor kunne iagttages, naar Sønderdelingen, altsaa Luftstrømmens Livlighed varieredes. De fire første Forsøg af denne Række udførtes da med det Maal for Øje at studere den Betydning, som Opvarmningens Hastighed havde, og, som det tydelig fremgaar af omstaaende Tabel II, Forsøgsnumrene 1—4, det viste sig, at jo hurtigere Opvarmningen af Natriumoxalatet foretoges, desto stærkere fandtes den til Titreringen benyttede Svovlsyre at være, det vil sige, desto mere Natrium mistedes der paa en eller anden Maade. At Natriumoxalatet skulde rives bort i Støvform med den udviklede Kulilte, var jeg ikke tilbøjelig til at antage, det maatte sandsynligvis have givet sig tilkende paa Digellaaget, og det har da ogsaa ved senere Forsøg vist sig, at denne Fejlkilde er uden Betydning. Fejlen ligger i den store

¹⁾ Se iøvrigt Afsnit II, d, Slutning.

Tabel II.
Indledende Forsøg.

Forsøgets Nr.	Afvejet Mængde Natriumoxalat.	Forbrugt Mængde Svovlsyreopløsning.	Forbrugt Mængde Natriumhydroxydopløsning.	Mængden af Svovlsyre i 100 Gr. Svovlsyreopløsning.	Bemærkning.
1	8,86583 Gr.	133,178 Gr.	1,547 Gr.	4,87459 Gr.	Temmelig langsom Sønderdeling, noget Kul. Opvarmningen paa Vandbad varede $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Time.
2	8,43068 Gr.	127,886 Gr.	14,085 Gr.	4,87478 Gr.	Sønderdelingen noget hurtigere end ved Forsøg Nr. 1, derfor mere Kul. Opvarmningen paa Vandbad varede $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Time.
3	11,95647 Gr.	180,775 Gr.	14,135 Gr.	4,87520 Gr.	Sønderdelingen hurtigere end ved Forsøg Nr. 1 og Nr. 2, rigeligt, blæret Kul. Opvarmningen paa Vandbad varede $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Time.
4	8,92930 Gr.	134,242 Gr.	3,067 Gr.	4,87602 Gr.	Hele Sønderdelingen udført i Løbet af $\frac{1}{4}$ Time; en Mængde Kul tilbage. Opvarmningen paa Vandbad varede $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Time.
5	8,72566 Gr.	130,985 Gr.	0,801 Gr.	4,87518 Gr.	Sønderdelingen som ved Forsøg Nr. 4, Vægten af de tilbageblevne Kul var ikke mindre end 0,170 Gr. Opvarmningen paa Vandbad varede 4 Timer.
6	8,83692 Gr.	133,104 Gr.	5,087 Gr.	4,87426 Gr.	Sønderdelingen som ved Forsøg Nr. 3, men derefter bortglødedes saa godt som alt Kul ved Opvarmning over en kraftig virkende Barthels Spiritusblæselampe i Løbet af $1\frac{1}{2}$ Time; under denne Proces løftedes Laaget flere Gange; alt Natriumkarbonatet var smeltet. Opvarmningen paa Vandbad varede 1 Time.

Mængde porøse Kul, der dannes ved en hurtig Ophedning af Natriumoxalatet; denne store Mængde Kul indeslutter smaa Mængder Natriumkarbonat, som unddrages Syrens Indvirkning; det hjælper ganske vist, som Forsøg Nr. 5 udviser, at forøge Syrens Indvirkning ved en længere Tids Opvarmning paa Vandbad, men det er først ved Bortglødning af Kullet, som det er sket i Forsøg Nr. 6, at denne Fejlkilde fuldstændig hæves.

At Resultatet i Forsøg Nr. 6 ligger nærmere det rigtige, end noget af Forsøgsresultaterne Nr. 1—5 gør, ses simpelthen deraf, at det er umuligt under de her givne Arbejdsvilkaar at finde Syrens Styrke væsentlig for lav, idet der ingen Mulighed findes for at tilføre basiske Stoffer, enhver Fejl vil vise sig ved, at Syrens Styrke findes for høj. At Forsøgsresultatet Nr. 6 virkelig er nær det rigtige, ses af Tabel III, der giver Resultaterne af en Række Forsøg, ved hvilken Glødningen foretoges paa vidt forskellig Maade, men hvor jeg altid sørgede for at bortskaffe i det mindste den største Del af Kullet, før Behandlingen med Svovlsyre fandt Sted. Tabellen behøver ingen nærmere Forklaring, jeg skal derfor kun henlede Opmærksomheden paa en enkelt Kendsgerning. Den laveste, altsaa, naar Hensyn ikke tages til de uundgaaelige Veje- og Titreringsfejl, der ovenfor ere omtalte, den rigtigste Værdi for Svovlsyrens Styrke giver Forsøg Nr. 11, hvor Sønderdelingen af Natriumoxalatet er foregaaet i Løbet af $\frac{1}{4}$ Time, og hvor bagefter saa godt som alt Kul er bortbrændt; denne Kendsgerning viser noksom, at man ikke behøver at ængstes for, at Stoffet skal støve, heller ikke for at Natrium skal forflygtiges ved Bortbrænding af Kullet; den Fejlkilde, der bør undgaas, er store Mængder uforbrændt Kul.

Den største Afvigelse fra Middeltallet er 0,00037 eller i Forhold til den hele fundne Mængde 1 : 13200; Middelfejlen ved en enkelt Maaling er derimod kun 0,00020 eller 1 : 24400. Da den største Afvigelse fra Middeltallet viser sig større, om end kun lidt større end den foran nævnte Størrelse 1 : 16000, og da jeg mener gennem Forsøgene at have godtgjort, at de hidtil

Tabel III.
Anden Forsøgsrække.

For- søgets Nr.	Afvejete Mængde Natrium- oxalat.	Forbrugt Mængde Svovlsyre- opløsning.	Forbrugt Mængde Natrium- hydroxyd- opløsning.	Mængden af Svovlsyre i 100 Gr. Svovlsyre- opløsning.	Bemærkning.
6	8,83692 Gr.	133,104 Gr.	5,087 Gr.	4,87426 Gr.	Sønderdelingen udført temmelig hurtig ($1/2$ Time), saa godt som alt Kul bortglødet ved Hjælp af en Barthels Spiritusblæselampe. Natriumkarbonatet fuldstændig smeltet. Vandbadbehandling i 1 Time.
7	9,01315 Gr.	135,378 Gr.	1,369 Gr.	4,87435 Gr.	Sønderdelingen som ved Forsøg Nr. 6, det meste Kul bortglødedes over Berzeliuslampen. Vandbadbehandling i 3 Timer.
8	8,18838 Gr.	122,922 Gr.	0,512 Gr.	4,87416 Gr.	Ganske som ved Forsøg Nr. 7.
9	9,27444 Gr.	139,228 Gr.	0,579 Gr.	4,87406 Gr.	Ganske som ved Forsøg Nr. 7.
10	8,43915 Gr.	126,703 Gr.	0,726 Gr.	4,87428 Gr.	Sønderdelingen udført temmelig hurtigt ($1/2$ Time), derefter alt Kul bortbrændt over Berzeliuslampen, tilsidst ved saa stærk Varme, at Natriumkarbonatet begyndte at smelte.
11	8,81843 Gr.	132,531 Gr.	1,970 Gr.	4,87377 Gr.	Sønderdelingen udført meget hurtigt (c. $1/4$ Time), derefter saa godt som alt Kul bortbrændt ved Opvarmning med ikke fuldt paasat Digellaag i $2\frac{1}{2}$ Time over Berzeliuslampen ved saa stærk Varme, at Diglens nederste Halvdel var tydelig glødende.
12	8,26159 Gr.	124,058 Gr.	0,867 Gr.	4,87407 Gr.	Yderst langsom Sønderdeling ved Opvarmning med langsomt stigende Temperatur i Løbet af 5 Timer. Der var derved dannet saa lidt Kul, at den sønderdelte Masse kun havde et graat Udseende. Ved videre Opvarmning med ikke fuldt paasat Digellaag bortbrændte dette Kul fuldstændig i Løbet af et Par Timer uden Spor af Smeltning af Natriumkarbonatet.
			Middel =	4,87414 Gr.	

omtalte Fejlkilder ved Natriumoxalatets Glødning ere uden Betydning, maa Fejlen ligge paa andre Steder. Fejlen er saa lille, at den er uden nogensomhelst praktisk Betydning, jeg har derfor heller ikke anstillet yderligere Forsøg for at finde, hvor den ligger, men det er meget rimeligt, at der begaas en ved saa nøjagtige Maalinger som dem, hvorom der her er Tale, iagttagelig Fejl ved Opløsning af Natriumkarbonatet i Svovlsyren, idet den udviklede Kulsyre, selv om Natriumkarbonatet er fuldstændig gennemfugtet, og selv om man forhindrer en direkte Sprøjtning, dog kan bortføre smaa Vædskelele i Støvform; Stas har ved sine Atomtalsbestemmelser maattet tage Hensyn til denne Fejlkilde ved Opløsningen af Sølv i Salpetersyre.

I ethvert Tilfælde have de nu omtalte Forsøg vist, at de Fejl, den her diskuterede Methodes Princip rummer, ere uden nogen Betydning, naar man blot sørger for at bortgløde den største Del af de ved Natriumoxalatets Sønderdeling dannede Kul, hvilket under almindelige Forhold, hvor man benytter langt mindre Natriumoxalatomængder, end her er anvendt, absolut ingen Vanskelighed volder. Endnu maa kun fremhæves, at af alle de af mig udførte Forsøg, som selvfølgelig her alle ere medtagne, har selv det (Forsøg Nr. 4), hvor Sønderdelingen er udført uden Spor af Forsigtighed, hvor den rigelige Mængde Kul ikke er bortbrændt, og hvor Indvirkningen af Svovlsyren paa Kullene kun har varet ganske kort Tid, kun givet en Afvigelse fra Middeltallet af de rigtigt udførte Forsøg af 0,00188 eller i Forhold til hele den fundne Mængde af omtrent 1 : 2600, altsaa en Afvigelse, der er langt mindre betydende end de øvrige Fejl ved en almindelig Titring. Fejlene ved Anvendelsen af Natriumoxalatet ere altsaa saa smaa, man kan fristes til at sige, hvordan saa end Glødningen udføres, at man under almindelige Forhold ganske kan se bort derfra.

II.

De Urenheder, der kan være Tale om at søge i en forelagt Prøve normalt Natriumoxalat, kunne være af forskellig Art, nemlig a) Vand, b) Natriumkarbonat eller surt Natriumoxalat, c) andre uorganiske Urenheder og d) Urenheder af organisk Natur; i det følgende skulle enhver af disse Urenheder, deres Paavisning og deres Betydning omtales. Til Undersøgelse har foreligget dels «Natriumoxalat K», dels en Række i den polytekniske Læreanstalts Laboratorium fremstillede Præparater; i dette Afsnit omtales kun «Natriumoxalat K», naar andet ikke udtrykkelig er bemærket.

a) **Indhold af Vand.** Den første, der angiver den rette Sammensætning for normalt Natriumoxalat er Graham¹⁾; han finder, at 23,44 Dele af det lufttørre Salt ved Glødning efterlader 18,52 Dele eller 79,01 pCt. Natriumkarbonat, medens den paa vandfrit Salt beregnede Mængde er 79,09 pCt. Natriumkarbonat efter Grahams Beregning, udregnet med vore Atomtal vilde det være 79,12 pCt. Den samme Sammensætning finde Souchay og Lenssen²⁾, hvilke Forskere forgæves have forsøgt at fremstille et vandholdigt Salt. Naar der dog i Litteraturen findes flere Bemærkninger om Natriumoxalat, der muligt har været vandholdigt, bero disse Udtalelser sædvanlig paa Misforstaaelser.

I Begyndelsen af Aarhundredet fremstilledes og analyseredes Natriumoxalat saavel af Thomson³⁾ som af Bérard⁴⁾.

Thomson udtaler ganske vist om det udkrystalliserede Natriumoxalat: «When heated, it falls to powder, and loses the whole of its water of crystallization», men til Analysen benytter han et efter hans Mening afvandet Salt. Analysen udførtes ved

¹⁾ Annalen der Pharmacie Bd. XXIX, pag. 7. 1839.

²⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. XCIX, pag. 33. 1856.

³⁾ Phil. Transact. of the Roy. Soc. London 1808. Part. I, pag. 70.

⁴⁾ Annales de Chimie t. 73, pag. 274. 1810.

til en Opløsning af 7 Grain Oxalsyre (C_2O_3) i 93 Grain Vand at sætte Soda, saalænge Opløsningen derved forandredes, derefter inddampedes til Tørhed, og Resten blev efter god Tørring paa Vandbad vejjet, den vejede 11 Grain. Saltet bestod altsaa af 7 Grain (63,63 pCt.) Oxalsyre (C_2O_3) og 4 Grain (36,37 pCt.) Natron (Na_2O).

Bérard bruger en noget anden, analytisk Methode, han opløser 10 Gram Oxalsyre, indeholdende 7,27 Gram C_2O_3 , i Vand og neutraliserer denne Opløsning med Soda, dernæst indampes Opløsningen til Tørhed, og Resten glødes i en Platin-digel, derved erholder han 8,100 Gram Natriumkarbonat, svarende til¹⁾ 5,064 Gram Na_2O , hvoraf han slutter, at Natriumoxalat er sammensat af 58,92 pCt. C_2O_3 og 41,08 pCt. Na_2O . Saavel Thomsons som Bérards Analyse giver altsaa et for ringe Natronindhold i det normale Natriumoxalat (for hvilket den beregnede Sammensætning er 53,69 pCt. C_2O_3 og 46,31 pCt. Na_2O) og det tiltrods for, at Bérard beregner Natronindholdet i det vejede Natriumkarbonat for højt. Disse analytiske Resultater kunne dog ikke, som Gmelin²⁾ antager, hidrøre fra, at de analyserede Salte have været vandholdige, thi et Indhold af Vand i Natriumoxalatet er aldeles uden Betydning ved Bérards Analyse og vil ikke give en for lav, men netop en for høj Natronbestemmelse ved Thomsons Analyse. Heller ikke kunne Afvigelserne forklares paa den Maade, som Souchay og Lenssen forsøge det, nemlig ved i Thomsons og Bérards Salte at antage et Indhold af surt Natriumkarbonat; thi denne Urenhed vil saavel for Thomsons som for Bérards Analyses Vedkommende give en for høj Natronbestemmelse. Den Urenhed, der sandsynligvis har været saavel i Thomsons som i Bérards Præparat, er surt Natriumoxalat, der let dannes ved de anvendte Metoder, ja i Thomsons Præparat muligvis endogsaa fri Oxalsyre.

¹⁾ I Følge en Analyse af Bérard: Annales de Chimie t. 71, pag. 69. 1809.

²⁾ Handbuch der organischen Chemie Bd. 1. 1848. pag. 831.

Der findes saaledes i Litteraturen ingen paalidelige Angivelser om, at Natriumoxalat er vandholdigt, og dog er det højest rimeligt, at fuldkommen vandfrit Natriumoxalat aldrig før har været fremstillet. I det mindste er det ikke lykkedes mig at fremstille et efter Tørring ved 125° — 150° C.¹⁾ absolut vandfrit Præparat, og heller ikke «Natriumoxalat K» viste sig vandfrit, men det drejede sig sædvanlig om Vandmængder paa 0,1 pCt. eller derunder, saa at dette Vandindhold ved en almindelig Analyse næppe mærkes, medens det ved et Arbejde som det foreliggende er absolut nødvendigt at tage Hensyn dertil. Den absolute Vandmængde i en forelagt Prøve Natriumoxalat bestemtes ved Ophedning til fuldstændig Sønderdeling af 10 Gram af Saltet i en ren og tør Luftstrøm i et paa en lille Forbrændingssovn anbragt Glasrør og Optagelse af det derved uddrevne Vand i et med Calciumklorid fyldt U-formigt Rør, ved hvis Vejning et lignende Rør benyttedes som Thara. Ad denne Vej fandtes i «Natriumoxalat K» et Indhold af 0,09 pCt. Vand, hvilket altsaa vil sige, at de i Afsnit I ved Hjælp af «Natriumoxalat K» fundne Værdier for de to undersøgte Svovlsyrers Styrke ere i tilsvarende Grad for høje. Hvorledes disse smaa Mængder Vand ere bundne, er det næppe muligt bestemt at sige, muligvis har man her som ved saa mange vandfri Salte med det saakaldte Knitringsvand at gøre. Et Indhold af vandholdigt Kaliumoxalat eller vandholdigt, surt Natriumoxalat foreligger ikke (se under c) og b) i dette Afsnit), og om egentligt Krystalvand kan der heller næppe være Tale; thi dels har Saltet, som det nedenfor skal omtales, efter fuldstændig Afvanding ingen Tilbøjelighed til paany at optage Vandet, og dels lykkes det ikke selv ved lav Temperatur at fremstille et Salt med et blot nogenlunde rimeligt Vandindhold. Souchay og Lenssen²⁾ have forgæves forsøgt at fremstille et vandholdigt Salt ved langsom Fordamp-

¹⁾ Se S. P. L. Sørensen: Zeitschrift für analyt. Chem. XXXVI Jahrgang, pag. 641. 1897.

²⁾ l. c.

ning af en Opløsning ved almindelig Temperatur, de angive kun at have faaet vandfrit Salt; jeg har foretaget et lignende Forsøg, men under Fordampningen stadig holdt Opløsningen afkølet til c. 0° C.; det saaledes vundne Salt indeholdt i lufttør Tilstand 0,43 pCt. Vand og efter Tørring i Vandtørreskab 0,35 pCt. Vand. Paa den anden Side er det ikke lykkedes mig ved Fældning af en c. 80° C. varm Natriumoxalatopløsning med omtrent kogende Vinaand at fremstille et Salt, der efter Tørring i Vandtørreskab indeholdt mindre end 0,07 pCt. Vand.

Spørgsmaalet bliver herefter: 1) ved hvilken Temperatur maa Natriumoxalat da tørres, for at man kan være vis paa at have det i vandfri Tilstand uden dog at risikere en begyndende Sønderdeling under Tørringen? 2) er det tørrede, fuldstændig vandfri Natriumoxalat hygroskopisk eller ikke? Til Besvarelse af disse Spørgsmaal har jeg foretaget en Række Forsøg, af hvilke jeg kun skal give Resultaterne. Selv ved 200° C. afgiver Natriumoxalatet kun ufuldstændigt eller i ethvert Tilfælde først efter Opvarmning i dagevis sit Vand, men ved c. 230° C. foregaar Afvandingen nogenlunde let, og allerede efter nogle Timers Opvarmning til 240° — 250° C. er Natriumoxalat fuldstændig afvandet. Man behøver ikke at ængstes for, at en begyndende Sønderdeling skal indtræde ved denne Afvandingsproces, thi Sønderdelingstemperaturen ligger langt højere. Ved Hjælp af den under b) beskrevne Prøve for Indholdet af Natriumkarbonat har jeg stadig kunnet kontrollere, om en Sønderdeling var begyndt eller ikke, og derigennem har jeg haft en Kontrol paa mine Vejninger. For blot at nævne et Eksempel skal jeg anføre, at 10 Gram fuldstændig afvandet «Natriumoxalat K» ved 4 Timers Opvarmning ved 330° C. kun tabte c. 0,9 Milligram eller $\frac{1}{11000}$ af hele Vægten, en tilsvarende Mængde Natriumkarbonat kunde derefter paavises i Saltet. Som Tørrekasse benyttede jeg ved en stor Del af de herhen hørende Forsøg en stor Platindigel (400^{cc}), der dækkedes af en Sølvplade, hvori Thermometret var fastgjort; paa Platindiglen indre Bund anbragtes en omvendt

Porcelænsdigel, paa hvilken Karret med Natriumoxalat kunde staa under Afvandingen; som Kar har jeg dels anvendt en Platindigel, dels Filtervejglas. Som Varmekilde benyttede jeg den foran omtalte Berzelius-Spirituslampe med paasat Lerrør, og Spiritusstanden i Lampen holdtes konstant ved Tilløb fra en stor Mariottes Flaske. Den store Platindigel anbragtes et Stykke over Lerrøret, og ved Temperaturer indtil 250° C. mødte den varme Luftstrøm ikke direkte Diglens Bund, idet Diglen stod i en Porcelænsring, der atter hvilede paa et stort Platinlaag, saa at der var et Luftlag mellem Platindiglen og det nedenunderliggende Platinlaag; paa denne Maade voldte det, naar hele Apparatet anbragtes nogenlunde skyttet mod Træk, ingen Vanskelighed at regulere Temperaturen inde i den store Platindigel med et Spillerum af $\pm 5^{\circ}$ C. For at opnaa højere Temperaturer end 250° C. maatte det nederste Platinlaag borttages, og Temperaturreguleringen var da vanskeligere.

Det afvandede Natriumoxalat er ikke hygroskopisk, idet det kun ligesom andre tørre Legemer ved Henstand i almindelig Luft overtrækker sig med en ringe Fugtighedshinde, der atter kan bortskaffes ved Tørring i Vandtørreskab. Blandt de udførte Forsøg skal jeg kun nævne et: En ved 240° C. i 1 Døgn afvandet større Prøve «Natriumoxalat K» henstod i 3 Døgn over Vand, idet der daglig flere Gange rørtes godt rundt i Saltet, derefter afgav 10 Gram af Saltet ved Tørring i Vandtørreskab 0,0009 Gram ($1/11000$ af Saltets Vægt) og ved en derefter følgende Tørring i et Døgn ved 240° C. yderligere 0,0002 Gram ($1/50000$ af Saltets Vægt).

Det er min Agt at foranledige Firmaet C. A. F. Kahlbaum i Berlin, der har bragt det ofte nævnte «Natriumoxalat K» i Handelen, til som Slutningsoperation at underkaste Saltet en Tørring ved 230° — 240° C., hvorved den eneste betydende Fejl, som dette Præparat er i Besiddelse af, bortskaffes. Et saadant tørret Præparat kan, efter hvad der netop er fremført, ved alle, selv meget nøjagtige Arbejder direkte afvejes, og vil

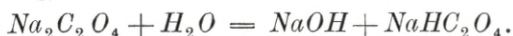
man være fri for Spor af vedhængende Fugtighed, kan man tørre det fra Dag til anden ved c. 96° C. i det Filtervejglas, hvori Afvejningen foretages.

Endelig skal jeg kun nævne en let Methode, paa hvilken man kan undersøge, om en forelagt Prøve Natriumoxalat indeholder betydende Vandmængder eller ikke. I et almindeligt, snævert, i Forvejen udglødet og derefter afkølet Reagensglas anbringes 5 Gram af den foreliggende Natriumoxalatprøve, hvorpaa det hele henlægges i et Vandtørreskab i et Par Timer, derefter udtages Reagensglasset og lukkes med en ikke absolut tæt sluttende Prop eller bedre med en Prop, hvorigennem der gaar et lille Rør, som er forsynet med lidt Vat og et Par Stykker Calciumklorid. Naar Reagensglasset er fuldstændig afkølet, opvarmes Natriumoxalatet forsigtigt over en direkte Gasflamme til begyndende Sønderdeling; et vandfrit Salt vil under disse Forhold ikke give Spor af Dug, et Salt som «Natriumoxalat K» vil give rigelig Dug i den øverste Del af Reagensglasset.

b) Indholdet af Natriumkarbonat eller surt Natriumoxalat. Den Prøve, jeg til Paavisningen heraf har anvendt, udføres paa følgende Maade. Omtrent 250° destilleret Vand og 10 Draaber af den foran nævnte Fenolthaleinopløsning udkoges og indkoges til 180° i en konisk Kogeflaske under stadig Tilledning af ren, kulsyrefri Luft, derpaa afkøles til almindelig Temperatur, og 5 Gram af det foreliggende, fint pulveriserede Natriumoxalat tilsættes, stadig under Tilledning af ren, kulsyrefri Luft. Ved forsigtig Omrystning gaar Natriumoxalatet herved, om end noget langsomt, i Opløsning, hvorefter Vædsken, om den er rød, afarves ved Tildrypning af $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyreopløsning, eller, om den er ufarvet, behandles med $\frac{1}{10}$ normal Natriumhydroxydopløsning, til rød Farve fremkommer.

Det kan selvfølgelig ikke paa Forhaand betragtes som afgjort, at normalt Natriumoxalat overfor en Fenolthaleinopløsning reagerer neutralt; den sædvanlige Anskuelse er den, at en vandig Opløsning af Natriumoxalat reagerer svagt alkalisk. Saa-

ledes skrive f. Ex. Souchay og Lenssen¹⁾: «Die wässerige Lösung des Salzes reagirt nicht auf Curcuma, sie bläut aber das rothe Lackmuspapier, besonders in der Siedehitze». Naar Hensyn tages til Oxalsyrens Stilling blandt Syrerne, er det paa Forhaand urimeligt at antage, at normalt Natriumoxalat skulde reagere surt, snarere maatte man i Overensstemmelse med Souchay og Lenssens Angivelse vente alkalisk Reaktion, særlig over for Indikatorer, der ikke paavirkes af svage Syrer, respektive sure Salte af saadanne Syrer, idet en Hydrolyse efter følgende Ligning maatte ventes:



Ønsker man, at et Salt som Natriumoxalat skal vise neutral Reaktion, bør man derfor vælge en Indikator, der er følsom selv over for svage Syrer og sure Salte; jeg har valgt Fenolphthalein. Udfører jeg da Prøven som ovenfor beskrevet, har jeg ved alle Sorter Natriumoxalat med Undtagelse af en enkelt (Afsnit III, Natriumoxalat A), der først gav rød Vædske ved Tilsætning af 1 Draabe $\frac{1}{10}$ normal Natriumhydroxydopløsning, faaet en tydelig alkalisk Reaktion, der først forsvandt fuldstændig ved Tilsætning af 1 à 2 Draaber (Afsnit III, Natriumoxalat B, C og D) $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, ja for «Natriumoxalat K»'s Vedkommende først ved Tilsætning af 4 Draaber $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre. Denne alkaliske Reaktion kan naturligvis hidrøre fra, at Natriumoxalat reagerer alkalisk med Fenolphthalein som Indikator, men rimeligt er det ikke, snarere hidrører den fra, at det paagældende Salt indeholder et Spor af Natriumkarbonat, idet man altid for at undgaa det tungtopløselige sure Natriumoxalat, der tilmed giver en langt større Fejl end en tilsvarende Mængde Natriumkarbonat, foretager Udkrystallisationer eller Fældninger af Natriumoxalat i ganske svagt alkalisk Vædske; om surt Natriumkarbonat kan der ikke være Tale, thi det omdannes ved Tørring ved 100° C. til normalt Natriumkarbonat.

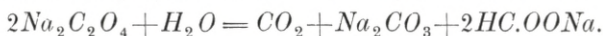
¹⁾ l. c.

Hvilken Betydning har da et saadant Indhold af Natriumkarbonat som det, «Natriumoxalat K» maa indeholde for under de forhaandenværende Forhold først med 4 Draaber af en $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre at give en farveløs Vædske, idet de ugunstigst mulige Forhold forudsættes, nemlig dels at Natriumoxalat overfor Fenolftalein reagerer absolut neutralt, og dels at Tilsætningen af Svovlsyre fremkalder ufarvet Vædske, saa snart Natriumkarbonatet er omdannet til surt Natriumkarbonat, hvilket sandsynligvis ikke er Tilfældet¹⁾? Til fuldstændig Neutralisation af den tilstedeværende Natriumkarbonatmængde kræves derefter højst 8 Draaber eller med den af mig anvendte Burettespids $\frac{1}{4}^{\circ}$ af en $\frac{1}{10}$ normal Vædske; den Mængde Kulilte, som Natriumkarbonatet mangler for at have den tilsvarende Natriumoxalatmængdes Vægt, kan derfor kortelig siges at være Kulitemængden i $\frac{1}{4}^{\circ}$ af en $\frac{1}{10}$ normal Kulilteopløsning (indeholdende 1,4 Gram CO i 1 Liter), med andre Ord 0,35 Milligram Kulilte eller i Forhold til Natriumoxalatmængden 1 : 14000. Som jeg har set ved Fremstillingen af alle mine egne Præparater, er det let at bringe Natriumkarbonatindholdet betydelig længere ned, end det er sket ved Fremstillingen af «Natriumoxalat K», og selv ved Anvendelsen af dette Præparat kan den paa Grund af Natriumkarbonatindholdet indløbne Fejl ikke mærkes, selv ved omhyggelige Arbejder. Ved en Undersøgelse som den under Afsnit I, anden Forsøgsrække beskrevne, er Forsøgsfejlen og den paa Grund af Natriumkarbonatindholdet begaaede Fejl omtrent lige store, den sidste Fejl virker i den Retning, at Svovlsyrens Styrke findes for lav, og som det fremgaar af de sammenlignende Undersøgelser i Afsnit III, ere de med «Natriumoxalat K» fundne Værdier stedse de laveste.

Endnu maa jeg gøre opmærksom paa et ganske mærkeligt Forhold; koger man en Natriumoxalatopløsning, vil den under

¹⁾ Sammenlign F. W. Küster: Zeitschrift anorg. Chemie Bd. 13, pag. 143. 1897.

Kogningen antage en stærkere og stærkere alkalisk Reaktion, det er ganske vist ikke store Mængder, det drejer sig om, men f. Ex. en Opløsning af 5 Gram Natriumoxalat i 300^{cc} Vand kan godt, selv om den før Kogningen reagerede fuldstændig neutralt, efter 1 Times nogenlunde livlig Kogning kræve c. 20 Draaber $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre til sin Neutralisation. Allerede under Opvarmningen af en af rent Natriumoxalat og udkogt Vand fremstillet Opløsning, hvortil der er sat Fenolftaleinopløsning, ser man Vædsken blive stærkere og stærkere rød, sandsynligvis idet Natriumoxalatet hydrolyseres i Natriumhydroxyd og surt Salt, ja rimeligvis fri Oxalsyre, og under Kogningen bliver denne Farve stærkere og stærkere. At dette Fænomen ikke hidrører fra en ligefrem Fordampning af Oxalsyre med Vanddampene, tror jeg ved Forsøg at have godtgjort, heller ikke synes der at være Tale om en Iltning af Oxalysren, thi Resultatet bliver det samme, hvad enten man bruger udkogt eller ikke udkogt destilleret Vand til Forsøget, og hvad enten man leder en Luftstrøm eller en iltfri Kvælstofstrøm gennem Vædsken. Sandsynligvis er Forklaringen den, at der under Kogningen foregaar en ringe Spaltning i Kulsyre, Natriumkarbonat og Natriumformiat:



Ganske den samme Spaltning har Charles ¹⁾ paavist ved Kogning af en Oxalysreopløsning selv under stadig Tilledning af indifferente Luftarter som Brint eller Kvælstof.

For den i denne Afhandling diskuterede Sag spiller det her omtalte Forhold ingen anden Rolle end den, at man ved Fremstillingen af Natriumoxalat, særlig ved den sidste Fældning med Vinaand, bør sikre sig, om fornødent ved Tilsætning af en ganske ringe Mængde Oxalysreopløsning, at Indholdet af Natriumkarbonat ikke bliver for stort; Natriumformiat har efter Tørring næsten absolut samme Sammensætning som Natriumoxalat, saa at et ringe Spor deraf behøver man slet ikke at tage Hensyn til.

¹⁾ Compt. rend. t. 71, pag. 226. 1870.

c) **Andre uorganiske Urenheder.** Til Prøve for Klorider og Sulfater omdannedes 10 Gram af det foreliggende Natriumoxalat til Karbonat, der opløstes i lidt mere end den beregnede Mængde Salpetersyre, hvorefter Opløsningen deltes i to Dele, af hvilke den ene prøvedes med Sølvnitrat, den anden med Baryumklorid. I «Natriumoxalat K» kunde hverken Klorider eller Sulfater paa-vises. Endvidere har jeg anstillet følgende Prøve: 10 Gram af det foreliggende Natriumoxalat omdannedes i en Platindigel til Karbonat, hvert Spor af Kul bortglødedes, og derefter opløstes Resten i rent Vand i en Platinskaal; «Natriumoxalat K» gav paa denne Maade en fuldstændig klar Opløsning selv ved Henstand til næste Dag. Efter Overmætning med ren, saavidt muligt jærnfri Saltsyre inddampedes derpaa til Tørhed paa Vandbad, og den tørre Rest holdtes i 2 Timer ved 120° C., hvorpaa den overhældtes med varmt Vand, alt gik herved i Opløsning, og Opløsningen var selv efter Henstand til næste Dag fuldstændig klar. En Del af denne Opløsning prøvedes for Jærn med Kaliumrhodanid, hvorved der fremkom en næppe synlig Farvetone. En anden Del af Opløsningen prøvedes med et Par Draaber Ammoniumsulfidopløsning, der ikke engang fremkaldte en grønlig Farve. Endelig prøvedes en tredie Del af Opløsningen for Kalium paa den af Biilmann¹⁾ foreslaede Maade med Natriumkoboltidnitrit; selv efter Henstand til næste Dag var der absolut intet Bundfald fremkommet, hvilket efter Biilmanns Angivelser vil sige, at der maa være mindre end 1 Æquivalent Kaliumsalt for hver 8000 Æquivalenter Natriumsalt tilstede. Da et Indhold af Kaliumoxalat imidlertid ikke til det her omtalte Brug virker med hele sin Vægt som Urenhed, men kun med en Brøkdel deraf, ses det let, at et muligt tilstedeværende saa ringe Indhold af Kaliumoxalat er ganske uden Betydning. Naar endelig tilføjes, at «Natriumoxalat K» var klart

¹⁾ Oversigt over det Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1899, pag. 549.

opløseligt i Vand, mener jeg, at dette Salt kan betragtes som frit for betydende Mængder af de under c) omtalte Urenheder.

d) Urenheder af organisk Natur. Den Prøve, jeg har anvendt for at paavise organiske Urenheder i Natriumoxalat, er følgende. I et rent, godt udglødet Reagensglas opvarmedes 1 Gram af det foreliggende Natriumoxalat med 10^{cc} ren, støvfri, koncentreret Svovlsyre, først svagt, saa længe Luftudvikling fandt Sted, dernæst stærkere til henimod Svovlsyrens Kogepunkt, efter Afkøling sammenlignedes Farven med Farven af en lignende, paa samme Maade behandlet Portion koncentreret Svovlsyre; et Indhold af organiske Urenheder i Natriumoxalatet vilde derved give sig tilkende ved en mørk Farvning af Svovlsyren. «Natriumoxalat K» gav paa denne Maade en yderst svag, men dog iagttagelig brunlig Farve. Det er selvfølgelig en umulig Sag at ville finde en Prøve, ved Hjælp af hvilken alle mulige organiske Indblandinger kunne eftervises i Natriumoxalat, men ved ovenstaaende Prøve gaar jeg blot ud fra, at af de organiske Stoffer, der dannes sammen med Oxalsyre ved de sædvanlige Fremstillingsmaader af denne Syre, er der i det mindste flere (Vinsyre og kulstofrigere Syrer), der kunne eftervises paa denne Maade, og er det lykkedes at fjerne dem fuldstændigt, er der ogsaa en Sandsynlighed for, at de øvrige organiske Urenheder samtidig ere bortskaffede. Jeg har derfor søgt at danne mig et Begreb om, hvor fin denne Reaktion i Virkeligheden er, naar det gælder om at paavise netop de Urenheder, der findes i Oxalsyre. Jeg udførte i den Hensigt den ovenfor omtalte Prøve paa 4 Sorter afvandet Oxalsyre, hvis Indhold af Ikke-Oxalsyre jeg søgte at bestemme ved at lede en tør Luftstrøm over en forud afvandet og afvejet Mængde af Oxalsyren, der var anbragt i en nøjagtig vejet Platinbaad, der atter stod i et Glasrør, som ved et Luftbad holdtes paa 130° C. Ved denne Temperatur forflygtiges Oxalsyren fuldstændig, og naar Luftstrømmen ikke er altfor langsom, kan 5 Gram vandfri Oxalsyre sublimeres i Løbet af 1—2 Døgn. Tilbage paa Platinbaaden, der efter Forsøget atter vejes, blive Askebestanddele

samt organiske Urenheder, der ikke ere flygtige ved 130° C., disse sidste kunne selvfølgelig bortglødes i Luften. Ved paa de samme Sorter Oxalsyre at anvende baade Prøven med koncentreret Svovlsyre og den netop beskrevne Fremgangsmaade fik jeg de i omstaaende Tabel (IV) anførte Resultater.

Som det tydeligt fremgaar af Tabellen, ville selv meget smaa Mængder, ved 130° C. ikke flygtige, organiske Urenheder give sig tilkende ved Behandling af Oxalsyre med koncentreret Svovlsyre, og deraf tør vel sluttes, at det samme gælder, naar Undersøgelsen drejer sig om Natriumoxalat, der jo strax af Svovlsyren omdannes til Natriumsulfat og Oxalsyre uden Udskillelse af Vand, der kan fortynde Svovlsyren.

Der har i Afsnit I flere Gange været Tale om, at Natriumoxalat ved Glødning gav et kulholdigt Natriumkarbonat, dette Forhold finder man i de forskellige kemiske Haand- og Lærebøger omtalt paa en noget forskellig Maade, men sædvanlig tilskrives denne Kuldannelse en Urenhed i det paagældende Oxalat. Jeg har kun undersøgt Natriumoxalat, og for dettes Vedkommende tror jeg at have godtgjort, at Dannelsen af Kul slet ikke hidrører fra en Urenhed, men udelukkende afhænger af den Hurtighed, med hvilken Sønderdelingen af Oxalatet foretages og af den under Sønderdelingen tilstedeværende Luftmængde. Saaledes kunde 10 Gram «Natriumoxalat K» ved ganske langsom Ophedning i en Platindigel sønderdeles, uden at der dannedes mere end et forsvindende Spor af Kul, medens en hurtig Opvarmning af den samme Stofmængde i den samme Digel gav rigeligt Kul (se f. Ex. Tabel III, Forsøgsnummer 12 og Tabel II, Forsøgsnummer 5, hele Kulmængden i 10 Gram Natriumoxalat er kun c. 1,8 Gram); endnu mere iøjnefaldende viste denne Kuldannelse sig, naar Opvarmningen foretoges i et snævert Reagensglas, hvor Luftens Adgang under Sønderdelingen var endnu mere begrænset end ved Ophedning i en Platindigel.

Under den Forudsætning, at rent Natriumoxalat ved Glødning sønderdeles uden Udskillelse af Kul, kunne de ovenfor

Tabel IV.

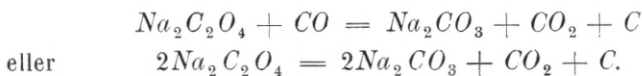
Til hvert Forsøg benyttedes 5 Gram afvandet Oxalsyre.

Den til Forsøget anvendte Oxal-syres Art.	Udseendet	Vægten	Vægten af Aske-mængden.	Procent-mængden af ved 130° C. ikke flygtige org. Bestanddele	Procent-mængden af Aske	Farven, der fremkom ved Opvarmning af 1 Gram af den afvandede Syre med 10 ^{cc} koncentreret Svovlsyre.
	af den ved 130° C. ikke flygtige Del.			i Forhold til den benyttede Mængde vandfri Oxalsyre.		
Ren, krystalliseret Oxalsyre (Kahlbaum).	Et ringe, men synligt, sort Spor.	0,0009 Gr.	0,0003 Gr.	0,012 pCt.	0,006 pCt.	Ganske svag, brunlig Tone.
Sublimeret Oxalsyre (Merck).	Et ikke ganske ringe, men øjensynligt lidet vægtfyldigt, sort Pulver.	0,0032 Gr.	0,0011 Gr.	0,042 pCt.	0,022 pCt.	Stærk, brun Farve.
En i Lærestaltens Laboratorium af Sukker fremstillet, 2 Gange omkrystalliseret Prøve Oxalsyre.	do.	0,0021 Gr.	0,0003 Gr.	0,036 pCt.	0,006 pCt.	Stærk, brun Farve.
Kahlbaums ovennævnte Oxalsyre efter Afvanding og en Gangs Sublimation.	Intet synligt Spor med Undtagelse af et Par Glassplinter, der borttoges med en Pincet før Vejningen af Platinbaaden.	Næppe vejelige Spor		Næppe vejelige Spor.		Ingen Farve.

omtalte Kendsgerninger altsaa kun forklares enten ved at antage en rigelig Mængde fremmed, organisk Stof i «Natriumoxalat K» eller ved at antage, at der deri findes en ringe Mængde fremmed Stof, der indleder Kuludskillelsen, som saa fortsættes. Begge Antagelser syntes mig lige usandsynlige, men jeg besluttede dog saa vidt, muligt at modbevise dem, og jeg gjorde det ved at fremstille et Natriumoxalat, der maatte anses for, menneskelig talt, fuldstændig frit for organiske Urenheder, og vise, at det forholdt sig paa samme Maade som «Natriumoxalat K». Til Fremstillingen af dette Natriumoxalat benyttedes en Oxalsyre, der var vundet ved Afvanding af Kahlbaums foran omtalte, rene, krystalliserede Syre, paafølgende Sublimation ved 130° C. og endelig endnu en Sublimation ved 130° C. af det ved første Sublimation vundne Produkt, ved denne sidste Sublimation efterledes næppe en synlig Rest. Endvidere anvendtes et Natriumkarbonat, der i længere Tid havde været holdt smeltet under Luftens Adgang, samt Vand, der ved Destillation med Kaliumpermanganatopløsning og fortyndet Svovlsyre og paafølgende Destillation med en Opløsning af rent, forud smeltet Natriumhydroxyd var befriet for organisk Stof. Afvejede Mængder af disse Stoffer sammenblandedes i en ren og udglødet Platinretort, hvorefter Opløsningen i Retorten med paasat Hjelm inddampedes til Krystallisation. Det ved Afkøling udkrystalliserede Natriumoxalat befriedes ved Dekantering for Moderlud, vadskedes ved Dekantering et Par Gange med rent, som ovenfor beskrevet destilleret Vand og tørredes derefter i Platinretorten. Det saaledes vundne Natriumoxalat forholdt sig ved Ophedning ganske som «Natriumoxalat K», man maa derfor antage, at ved langsom Sønderdeling ved lav Temperatur foregaar hovedsagelig den almindelige Proces:



medens der ved hurtig Sønderdeling ved højere Temperatur tiilige i stor Maalestok foregaar andre Processer, f. Ex.:



III.

Til Sammenligning med «Natriumoxalat K» har jeg fremstillet Natriumoxalat ad forskellige Veje og med de vundne Stoffer indstillet de samme to Svovlsyrer, som benyttedes til første og anden Forsøgsrække i Afsnit I. Den fortyndede, c. $\frac{1}{10}$ normale Svovlsyre indstilledes paa 2 Prøver Natriumoxalat, A og B, af hvilke A var et af mig for et Par Aar siden fremstillet Præparat, medens B var et Elevpræparat fra Laboratoriet. Den c. $\frac{1}{1}$ normale Svovlsyre indstilledes ligeledes paa to Prøver Natriumoxalat, C og D, begge af egen Fremstilling.

A fremstilledes paa den af mig tidligere ¹⁾ angivne Maade med Handelsnatriumoxalat som Udgangsmateriale. Det tørredes ved 230° C. og prøvedes paa den i Afsnit II b), c) og d) angivne Maade: b) 5 Gram gav med 180° Vand og 10 Draaber Fenolthaleinopløsning en farveløs Vædske, der dog blev rød ved Tilsætning af 1 Draabe $\frac{1}{10}$ normal Natriumhydroxydopløsning, c) der kunde ingen uorganiske Urenheder paavises med Undtagelse af et yderst ringe Spor af Jærn, d) 1 Gram gav ved Opvarmning med koncentreret Svovlsyre en svag, men iagttagelig, brunlig Farve.

B fremstilledes af et én Gang omkrystalliseret Natriumkarbonat og af en Oxalsyre, fremstillet i Laboratoriet ved Iltning af Sukker med Salpetersyre og paafølgende Omkrystallisation af den vundne Oxalsyre af Vand. Det vundne Natriumoxalat omkrystalliseredes to Gange af Vand, opløstes derpaa i Vand og fældedes med Vinaand, det tørredes ved 230° C. Det prøvedes som ovenfor: b) 5 Gram gav med 180° Vand og 10 Draaber Fenolthaleinopløsning en rød Farve, der forsvandt fuldstændig

¹⁾ Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi Bind 1, pag. 175, 1896, og Zeitschrift für anal. Chemie XXXVI Jahrgang, pag. 640, 1897.

ved Tilsætning af 2 Draaber $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, c) der kunde ingen uorganiske Urenheder paavises med Undtagelse af et yderst ringe Spor af Jærn, d) 1 Gram gav ved Opvarmning med koncentreret Svovlsyre en temmelig stærk, brun Farve.

C fremstilledes som A. Det tørredes ved 230° C. og prøvedes som ovenfor: b) 5 Gram gav med 180° Vand og 10 Draaber Fenolftaleinopløsning en rød Vædske, der blev fuldstændig farveløs ved Tilsætning af 1 Draabe $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, c) der kunde af uorganiske Urenheder kun paavises et yderst ringe Spor af Jærn, d) 1 Gram gav ved Opvarmning med koncentreret Svovlsyre en yderst svag, men dog iagttagelig, brunlig Farve.

D fremstilledes af rent Handelsnatriumkarbonat, der var én Gang omkrystalliseret af Vand, og Kahlbaums rene, krystalliserede Oxalsyre. Natriumkarbonatet opløstes i saa meget varmt Vand, at det tilsvarende Natriumoxalat kunde holdes opløst i Varmen; der tilsattes lidt mindre end den beregnede Mængde Oxalsyre, hvorpaa Opløsningen inddampedes til $\frac{1}{4}$ af sit Rumfang og afkøledes. Det derved udskilte Natriumoxalat frafiltreredes paa Skivefilter, pulveriseredes og slemmedes et Par Gange med koldt Vand, hvorpaa det yderligere vadskedes paa Skivefilter et Par Gange med koldt Vand. Efter Tørring af Saltet i Vandtørreskab fra Dag til anden for at sønderdele muligt tilstedeværende surt Natriumkarbonat opløstes i saa lidt varmt Vand som muligt, hvorpaa Opløsningen paany inddampedes til $\frac{1}{4}$ af sit Rumfang; det derved udskilte Natriumoxalat viste sig efter én Slemning og to Vadskninger paa Skivefilter med Vand og paafølgende Tørring i Vandtørreskab ved Prøve b) (Afsnit II) næsten frit for Natriumkarbonat, hvorfor en yderligere Omkrystallisation kunde udelades. Saltet opløstes derefter i saa lidt som muligt, i Forvejen til henimod Kogepunktet opvarmet Vand, og den klare Opløsning fældedes ved ganske langsom Tilsætning af Vinaand under god Omrøring. Det er bedre at fælde Opløsningen med

Vinaand end at filtrere Opløsningen ned i Vinaand, da Saltet i sidste Tilfælde udskilles yderst voluminøst. Efter Fældningen og efter at Saltet havde sat sig til Bunds, frahældtes Moderluden, og Resten af Moderluden sugedes fra Saltet paa Skivefilter, endelig slemmedes Saltet et Par Gange med Vinaand og vadskedes til Slutning paa Skivefilter med absolut, ren Alkohol; det tørredes først i Vandtørreskab, dernæst ved 230° C.

Denne Methode vil jeg anbefale som den bekvemteste, naar det gælder om at fremstille ganske rent Natriumoxalat.

Saltet prøvedes paa sædvanlig Maade: b) 5 Gram af Saltet gav med 180° Vand og 10 Draaber Fenolphaleinopløsning en rød Farve, der forsvandt fuldstændig ved Tilsætning af 1 Draabe $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, c) af uorganiske Urenheder kunde kun et yderst ringe, næppe paaviseligt Spor af Jærn paavises, d) 1 Gram gav ved Opvarmning med koncentreret Svovlsyre en netop synlig, men yderst svag, brunlig Farve.

Resultaterne af Indstillingerne paa de i Afsnit I beskrevne Fremgangsmaader med disse Sorter Natriumoxalat samt med en Prøve af «Natriumoxalat K» efter Afvanding ved 230° C. fremgaa af omstaaende Tabeller V og VI, hvor jeg for Sammenligningens Skyld tillige har vedføjet de med «Natriumoxalat K» fundne Middelværdier minus 0,09 pCt. (se Afsnit II a). Ved alle Sønderdelingerne opvarmedes langsomt, saa at der kun dannedes lidt Kul, og alt Kul bortbrændtes, saa at Filtrering var unødvendig.

Som det ses af Tabellerne, er Overensstemmelsen mellem de fundne Værdier meget tilfredsstillende, derfra maa dog undtages Resultaterne vundne med Natriumoxalat B, hvilket ikke maa undre, da dette Præparat ved Prøven med koncentreret Svovlsyre havde vist sig at indeholde organiske Urenheder, der naturligvis maa virke i den Retning, at Svovlsyren findes for høj. Ser man bort fra de med Natriumoxalat B vundne Resultater, bliver, naar alle de medregnede Tal i Tabel V's sidste

Tabel V.

Den c. $\frac{1}{10}$ normale Svovlsyre.

Natriumoxalatets Art.	Afvejet Mængde Natriumoxalat.	Forbrugt Mængde Svovlsyreopløsning.	Forbrugt Mængde Natriumhydroxydopløsning.	Mængden af Svovlsyre i 100 Gram Svovlsyreopløsning.
A.	0,9818 Gr.	141,67 Gr.	0,87 Gr.	0,50989 Gr.
—	0,9603 Gr.	139,25 Gr.	1,57 Gr.	0,50991 Gr.
B.	0,8153 Gr.	117,48 Gr.	0,63 Gr.	0,51023 Gr.
—	0,8385 Gr.	120,56 Gr.	0,38 Gr.	0,51026 Gr.
Med «Natriumoxalat K» fandtes som Middel 0,51029 Gr. Svovlsyre i 100 Gram Svovlsyreopl.; dette minus 0,09 pCt. giver				0,50983 Gr.

Tabel VI.

Den c. $\frac{1}{1}$ normale Svovlsyre.

Natriumoxalatets Art.	Afvejet Mængde Natriumoxalat.	Forbrugt Mængde Svovlsyreopløsning.	Forbrugt Mængde Natriumhydroxydopløsning.	Mængden af Svovlsyre i 100 Gram Svovlsyreopløsning.
C.	4,33797 Gr.	65,750 Gr.	6,094 Gr.	4,87035 Gr.
D.	5,41502 Gr.	83,000 Gr.	16,852 Gr.	4,86987 Gr.
—	4,56270 Gr.	68,621 Gr.	0,999 Gr.	4,87016 Gr.
«Natriumoxalat K» efter Afvanding ved 230° C.	8,18190 Gr.	122,977 Gr.	0,940 Gr.	4,86979 Gr.
Med «Natriumoxalat K» fandtes som Middel 4,87414 Gr. Svovlsyre i 100 Gram Svovlsyreopl.; dette minus 0,09 pCt. giver				4,86975 Gr.

Rubrik tillægges ligestor Betydning, Middelværdien for Svovlsyreindholdet i 100 Gram af den c. $\frac{1}{10}$ normale Svovlsyre 0,50988 Gram med største Afvigelse fra Middeltallet af 0,00005 eller i Forhold til hele den fundne Mængde 1 : 10000. — Paa

samme Maade faas ved at tillægge alle Tallene i Tabel VI's sidste Rubrik ligestor Betydning Middelværdien for Svovlsyreindholdet i 100 Gram af den c. $\frac{1}{1}$ normale Svovlsyre at være 4,86998 Gram med største Afvigelse fra Middeltallet af 0,00037 eller i Forhold til den hele fundne Mængde 1 : c. 13000.

Allerede i forrige Afsnit har jeg gjort opmærksom paa, at «Natriumoxalat K» paa Grund af sit, om end ringe Indhold af Natriumkarbonat maa give lidt lavere Værdier for Svovlsyrens Styrke end et ganske rent Natriumoxalat.

Som Hovedresultat af denne Undersøgelse mener jeg at kunne fastslaa, at Natriumoxalat, fremstillet paa nogenlunde omhyggelig Vis og tørret ved 230° C., kan benyttes ved Syreindstillinger, selv hvor der er Tale om meget nøjagtige Arbejder, uden at give betydende Fejl.

Det her meddelte Arbejde er udført paa den polytekniske Lærestalts kemiske Laboratorium og paa dettes Bekostning; Laboratoriets Bestyrer, Hr. Professor, Dr. phil. S. M. Jørgensen beder jeg derfor modtage min bedste Tak.

Maj 1900.
