

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 7.

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

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

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

Inhalt: C. Duisberg: Zum 70. Geburtstage von Heinrich Caro 193; — G. Lunge: Beiträge zur chemisch-technischen Analyse I 195; — E. Jordis und W. Meyer: Über Salze des Antimons mit organischen Säuren II 204; — Sitzungsberichte: Naturforschende Gesellschaft, Basel 208; — Referate: Pharmazeutische Chemie 210; Chemie der Nahrungs- und Genufmittel 210; Brennstoffe 211; Anorganische Präparate und Großindustrie 212; Gährungskunde 212; Kautschuk, Guttapercha, Celluloid 213.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil: Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau; Pietrusky, Natürliche Sodaablagerungen in Ägypten 213; — Paris, Wien, Chicago, Neu-York 218; — Handelsnotizen 220; — Preisaufgabe der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft 221; — Patentliste 221.

Vereinsnachrichten: Bezirksverein Sachsen-Thüringen 223; — Märkischer Bezirksverein 223; — Mitglieder-verzeichnis 223.

A. G. der Revaler Chemischen Fabrik, Richard Mayer, Herstellung von Alkali- und Erdalkaliamonolaktaten 210.

L. Bernegau, Herstellung halt. u. kochbarer Trinkmilch aus Magermilch und Eigelb 211.

C. Brahm und J. Buchwald, Untersuchungen an prähistorischen Getreidekörnern 211.

J. Buchwald, siehe C. Brahm 211.

Deutsche Gold- u. Silber-

Scheideanstalt vormals Rössler, Darstellung von Alkalicyanamid 212.

C. Duisberg, Dr. H. Caro 193.

Fr. Fichter, Über 1,8-Aminodipropionit 209.

Die Gruben- und Hütten-industrie Italiens 217.

Herstellungskosten für Roheisen in den Vereinigten Staaten 220.

E. Jordis und W. Meyer, Salze des Antimons mit organ. Säuren II 204.

H. Koschmieder, Reinigung

und Sterilisierung von Wasser durch den elektrischen Strom und atmosphärische Luft 211.

K. Lendrich, Gefärbte Hülsenfrüchte 210.

G. Lunge, Technische Analyse 195.

Ch. Fr. Mayblub, Entschwefelung von Schwefel- u. Teerenthaltenden Massen, besonders Gasreinigungsmassen 212.

E. v. Meyer, Gewinnung von Alkohol aus Fäkalien 212.

W. Meyer, siehe E. Jordis 204.

K. Pietrusky, Natürliche Sodaablagerungen in Ägypten 213.

M. Popp, Über die Gottlieb Rösesche Fettbestimmung 211.

Preisausschreiben der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft 221.

Th. Rosenthal, Ausflug nach Wietze 211.

H. Rupe, Chemische Mitteilungen 208.

C. O. Weber, Das Verhalten des Kautschuks gegen Metalle 213.

Beiträge zur chemisch-technischen Analyse.

Von G. LUNGE.

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

Inhalt: Einleitung. I. Apparate für Massanalyse. A. Beschaffenheit des Glases. B. Verhalten von Kautschuk und Vaseline gegenüber Jod und Chamäleon. C. Anwendung des wahren Liters und seiner Unterabteilungen. D. Ablesung der Büretten. II. Indikatoreu. A. Phenolphthalein. B. Nitrophenole. C. Ferrisalicylat. III. Ursubstanzen für Alkalimetrie und Acidimetrie. A. Kaliumbijodat. B. Kaliumtetroxalat. C. Natriumtetroxalat. D. Soda. IV. Jodometrie. A. Stärkelösung. B. Vergleichung von Thiosulfatlösung und Arsenlösungen gegenüber Jodlösung. C. Kaliumbijodat als Ursubstanz für Jodometrie. D. Titerstellung der Jodlösung durch Natriumsulfit. V. Ursubstanzen für Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung (Chamäleon). A. Metallisches Eisen. B. Oxalsäure, Oxalate. C. Wasserstoffsuperoxyd. D. Vergleichung.

Die im nachstehenden beschriebenen Arbeiten sind in erster Linie unternommen worden,

um den ausübenden technischen Chemikern, deren Zahl von verschiedenen Seiten gleich etwa 95 % der Chemiker überhaupt geschätzt wird, mit Rat an die Hand zu geben, und sind im engsten Anschluß an die internationales Kongresse für angewandte Chemie, und die von diesen eingesetzte internationale Analysen-Kommission ausgeführt worden. Aber es ist kaum nötig zu sagen, und wird jedenfalls durch einen Blick auf die Arbeiten selbst erwiesen, daß so gut wie alles hier vorkommende ebenso sehr in das Gebiet der rein wissenschaftlichen analytischen Chemie gehört. Muß doch in vielen Fällen der technische Chemiker für seine Zwecke mit einer Genauigkeit verfahren, die der für wissenschaftliche Zwecke erforderlichen gleichkommt, und sind doch verschiedene der genauesten uns bekannten analytischen Methoden zunächst infolge der Anforderungen der Technik entstanden, wofür als charakteristische Beispiel die Gay-Lussacsche Silberbestimmungsmethode angeführt sein möge.

Ein großer Teil des Folgenden ist durch die Stellung des Verfassers in der inter-

nationalen Analysen-Kommission entstanden, ein anderer im Zusammenhang mit seiner Tätigkeit als Herausgeber der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“. Vieles davon findet sich in dem von mir am Berliner internationalen Kongreß für angewandte Chemie im Juni 1903 abgestatteten Bericht, aus dem die Fachzeitschriften nur kurze Auszüge gebracht haben (diese Zeitschrift 1903, 560), und der erst in den Verhandlungen des Kongresses im Wortlaut erscheinen wird. Es liegt aber doch im Interesse der Sache, diejenigen Teile des Berichts, die mir von bleibendem Interesse zu sein scheinen, mit genügender Ausführlichkeit an einer allgemeiner zugänglichen Stelle zu veröffentlichen. Hierbei habe ich nicht nur das Ganze in bessere logische Ordnung gebracht, sondern auch das, was heute überflüssig erscheint, gekürzt oder ganz weggelassen und anderes mit Rücksicht auf inzwischen gemachte Bemerkungen und von mir selbst gemachte Beobachtungen anders gefaßt.

Außerdem aber habe ich die Ergebnisse einer größeren Anzahl von neuen Arbeiten, die seither von mir gemacht worden sind, an den passenden Stellen eingefügt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen bin ich durch die Herren H. Destraz, A. Edgren, H. Rauschenbach, Max Soller und Karl Reinhardt in sehr dankenswerter Weise unterstützt worden. Sie beziehen sich ausschließlich auf das Gebiet der Maßanalyse für Flüssigkeiten und Gase, und zwar auf die dafür dienenden Apparate, auf Indikatoren, auf Ursubstanzen für Titriermethoden und auf gasvolumetrische Methoden.

I. Apparate für Maßanalyse.

A. Beschaffenheit des Glases.

Daß Glas durch heiße Flüssigkeiten, insbesondere alkalischer Art, stark angegriffen wird und dabei Alkalien abgibt, ist schon so oft festgestellt worden, daß es wohl erübrigt werden kann, die Literatur darüber hier vollständig anzuführen¹⁾. Wie schwer es aber auch auf diesem Gebiete ist, mit alten Gewohnheiten zu brechen, zeigt sich darin, daß in ungezählten technischen und pharmazeutischen Laboratorien nicht nur merkwürdigerweise noch immer die Titration von kohlensauren Alkalien mittels Lackmus oder Phenolphthalein ausgeübt wird, was in Folge des nach jedem Zusatze notwendigen

längerem Kochens die zehn- und zwanzigfache Zeit einer kalten Titration mittels Methylorange beansprucht, sondern daß, wie man leicht bei Besuchen in Fabriken usw. beobachten kann, dieses Kochen recht oft in Glasgefäßen geschieht. Man darf sicher annehmen, daß in der Mehrzahl der Fälle dabei nicht Jenaer Glas, sondern gewöhnliches billiges Thüringer Glas zur Verwendung kommt. Aus der folgenden Untersuchung ergibt es sich, daß man sich in allen Fällen, wo man alkalisch reagierende Flüssigkeiten zu kochen hat, selbst des Jenaer Glases nicht bedienen, sondern stets in Berliner Porzellan, Silber oder Platin arbeiten sollte.

500 cem einer Lösung von chemisch reiner Soda von bekanntem Gehalt wurden in einem Rundkolben a. von gewöhnlichem Glase, b. von Jenaer Resistenzglas, 40 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. In der Flüssigkeit entstand nach einiger Zeit eine Trübung, die sich allmählich zu einem aus kleinen, starkglänzenden Schüppchen bestehenden Niederschlag verdichtete. Zuletzt brachte man das Volumen wieder auf das ursprüngliche, ließ abkühlen, absitzen und pipettierte Proben des Klaren heraus. Die Untersuchung geschah mittels des Verfahrens von Warder: Zusatz von Phenolphthalein und Methylorange, Titrieren mit $\frac{1}{5}$ n-Salzsäure in der Kälte unter gutem Umschütteln, ohne jeden Aufenthalt, die Bürettenspitze immer in die Flüssigkeit eintauchend. Der Umschlag des Phenolphthaleins (A) zeigt die Umwandlung des vorhandenen NaOH und Na_2SiO_3 in NaCl und des vorhandenen Na_2CO_3 in NaCl und NaHCO_3 , der des Methylorange (B) die Umwandlung des NaHCO_3 in NaCl. Der Unterschied zwischen beiden Ablesungen, verdoppelt, zeigt demnach stets die Menge des Na_2CO_3 ; wenn A > B, so war NaOH vorhanden, dessen Menge sich aus A—B ergibt, ist aber B > A, so zeigt B—A das ursprünglich vorhandene NaHCO_3 . Diese Methode ist nicht die allgenaueste, namentlich ist der Umschlag des Phenolphthaleins sehr allmählich, aber bei richtiger Ausführung und bei Gegenwart von überschüssigem Kochsalz ist sie ausreichend für viele Zwecke, wie auch für den vorliegenden (vgl. z. B. Lunge u. Löhöfer, Diese Z. 1901, 1130; North u. Lee, J. Soc. Chem. Ind. 1902, 155). Arbeiten bei 0° wäre ja noch besser gewesen, schien aber in diesem Falle nicht nötig. (Wir werden hierauf weiter unten unter II, A zurückkommen.)

In zwei Versuchsreihen stellte sich folgendes heraus als Mittel je zwei oder drei gut stimmender Versuche. Der Verbrauch

¹⁾ Aus neuerer Zeit: Emmerling: Liebigs Ann. 150, 157; Mylius u. Förster: Berl. Berichte 1889, 1092; 1891 Ref. 893; 1892, 97; Förster: Berl. Berichte 1892, 2494 und 1893, 2915; Kohlrausch: Wiedemanns Ann. 44, 577; Berl. Berichte 1893, 2998.

an $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure für je 10 ccm der Lauge war:

	a Thür. Glas	b Jenaer Glas
Vor dem Kochen mit Phenolphthalein . . .	16,71	21,93 ccm
Dann noch mit Methyl-orange	16,77	22,58 ,
im ganzen	33,48	44,51 ,
also fast genau der Formel Na_2CO_3 entsprechend.		
Nach dem Kochen mit Phenolphthalein . . .	17,72	22,85 ccm
Nach dem Kochen mit Methylorange	15,94	21,61 ccm
im ganzen	33,66	44,46 ccm
Demnach nach dem Kochen gefunden an NaOH entsprechend	1,77	1,24 ,
Prozenten NaOH	5,3	2,8 ,

Der Niederschlag zeigte sich in beiden Fällen als Calcium (mit ein wenig Strontium) und Kieselsäure enthaltend und stammte natürlich aus dem Glase; das dem entsprechende Alkali mußte deshalb in die Lösung übergegangen sein, jedenfalls als Silikat. Zum Nachweise davon wurden 100 ccm der klaren Lösung von a mit konzentrierter Salzsäure in einer Porzellanschale verdampft und mit Wasser aufgenommen; es hinterblieb 0,2179 g SiO_2 . Bezogen auf das normale Metasilikat macht dies 10,69 % des Gesamtverbrauches an HCl für die Titration aus; da nun nur 5,3 % als NaOH gefunden wurden, so würde dies einem zweifach sauren Silikat entsprechen.

b, ebenso behandelt, ergab in Lösung 0,0377 g SiO_2 , was nur 1,4 % des Gesamtverbrauches an HCl ausmacht, also war bedeutend weniger SiO_2 in Lösung gegangen. Jedenfalls war auch das Jenaer Glas stark angegriffen worden.

Zur Kontrolle wurde die Sodalösung in einer Silberschale 10 Stunden lang gekocht. Eine Trübung stellte sich hier nicht ein. Resultate der Titration (Mittel von je drei Versuchen):

	A	B	Im ganzen
Phenolphthalein			
Vor dem Kochen	22,35	22,56	44,91
Nach dem Kochen Mittel	7,93	8,63	16,56

Da hier $B > A$, so war trotz des zehnständigen Kochens Kohlensäure aus der Luft angezogen und etwas Bicarbonat gebildet worden. Dies widerspricht durchaus nicht den Versuchen von Küster und Grüters (Berl. Berichte 1903, 748), bei denen vielständiges Kochen zur Abspaltung von Kohlensäure führte, da bei ihren Versuchen die Luftkohlensäure, die bei uns freien Zutritt hatte, abgehalten war.

Allerdings kocht man beim Titrieren nicht, wie oben, 40 Stunden; aber mindestens wohl $\frac{1}{2}$ Stunde, häufig das Doppelte. Dennoch muß man daran festhalten, daß dies unbedingt nicht in Glasgefäßen, auch nicht in solchen aus Resistenzglas geschehen darf, weil sonst ganz merkliche Fehler durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase entstehen können.

Es klingt fast trivial, zu sagen, daß auch beim Kochen in Porzellan-, Silber- oder Platinenschalen durch Fortreißen kleiner Flüssigkeitströpfchen Verluste entstehen können, aber es mag doch nicht ganz unnötig sein, hiervon zu sprechen, da kleine, aber immerhin doch merkliche Verluste leicht der Beobachtung selbst eines Geübteren entgehen können, und dies ein weiteres Argument dafür ist, womöglich solche Methoden, und Indikatoren zu bevorzugen, bei denen in der Kälte titriert wird.

B. Verhalten von Kautschuk zu Vaseline gegenüber Jod und Chamäleon.

Es ist allgemein üblich, Chamäleonlösungen aller Art sowie $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung nur in Glashahnbüretten zu verwenden, während $\frac{1}{100}$ -n.-Jodlösung zuweilen schon in Quetschhahnbüretten gebraucht wird, weil bei dieser Verdünnung der Kautschuk nicht mehr merklich angegriffen werde. Aber auch bei den Glashahnbüretten kommt schon eine organische Substanz in Frage, da die Glashähne sehr häufig ohne ein leichtes Einsetzen mit Vaseline o. dergl. entweder nicht dicht schließen oder sich zu schwer drehen.

Zur Untersuchung der Frage, wie sich die genannten Lösungen in den vorliegenden Fällen verhalten, wurde eine $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung, eine $\frac{1}{100}$ -n.-Jodlösung und eine $\frac{1}{10}$ -n.-Chamäleonlösung genau eingestellt. Die Lösungen wurden in Glaskolben mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht und in die einen der Kolben einige Stückchen Vaseline, in die anderen Stückchen von Kautschukschlauch, wie sie für Quetschhahnbüretten in Verwendung kommen, zugegeben. Die Kolben wurden unter täglichem Umschütteln vier Wochen lang im Dunkeln aufbewahrt, worauf dann der Inhalt jedes derselben von neuem titriert wurde. Natürlich sind diese Verhältnisse nicht ganz denjenigen entsprechend, unter denen die Lösungen in den Büretten mit den organischen Substanzen in Berührung kommen, sondern viel ungünstigere, namentlich in bezug auf die Vaseline, die bei den Glashähnen mit der Lösung nur in sehr geringer Berührung steht; es geschah dies aber absichtlich, um ein deutlicheres Ergebnis zu erhalten.

1. $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung mit Vaseline. Koef-
fizient der Jodlösung vor dem Versuche
= 0,9868 einer wirklichen $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung
gegenüber Thiosulfat, Nach dem Versuche:
0,9835—0,9844—0,9844, im Mittel 0,9841.

2. $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung mit Kautschuk.
Nach dem Versuche zeigte sich der Kaut-
schuk rötlich gefärbt, hatte aber seine Form
nicht verloren. Koeffizient der Jodlösung
jetzt 0,5520—0,5530.

3. $\frac{1}{100}$ -n.-Jodlösung mit Kautschuk.
Koeff. vor dem Versuche 0,9900. Nach
dem Versuche war der Kautschuk stark auf-
gequollen und gelblich. Koeffizient der Jodlö-
sung jetzt nur 0,0730.

Mithin ist der Einfluß der Vaseline so
schwach, daß man unbedenklich die Hähne
damit einfetten kann, da in der Praxis die
Berührung derselben mit der Jodlösung sehr
viel geringer als bei meinen Versuchen ist.
Dagegen wirkt, wie von vornherein zu er-
warten, die $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung auf Kautschuk-
lösung sehr stark ein, aber auch die $\frac{1}{100}$ -n.-
Jodlösung, und zwar im Verhältnis noch
stärker, so daß auch deren Verwendung
in Quetschhahnbüretten zu verwerfen
ist, da nach vierwöchentlicher Einwirkung
92% des Wirkungswertes verschwunden war.

4. $\frac{1}{10}$ -n.-Chamälon mit Vaseline. 1 ccm
des Chamäleons entsprach vor dem Versuche
0,005531 g Eisen, nach dem Versuche
0,005462 g.

5. Dasselbe mit Kautschuk. Titer nach
dem Versuche 0,005445 g Eisen.

Die Einwirkung ist in diesen beiden
Fällen zwar deutlich, aber so gering, daß
man wohl unbedenklich bei $\frac{1}{10}$ -n.-Chamä-
leonlösung das Einfetten mit Vaseline vor-
nehmen, ja sogar eine Quetschhahnbürette
verwenden darf, wenn man die Büretten regel-
mäßig gebraucht, die Berührung also nie
lange dauert. Nach längerem Stehen der Lö-
sung in der Bürette wird man sich aller-
dings auf ihren Titer nicht mehr verlassen
können und demnach die Bürette dann
frisch füllen müssen.

C. Anwendung des wahren Liters und seiner Unterabteilungen.

Durch die ausführliche und wertvolle Ab-
handlung von W. Schloesser, Mitglied des
der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission
(diese Z. 1903, 953, 977, 1004) ist die große Be-
deutung einer allgemeinen Einführung des
wahren Liters und seiner Unterabteilungen
in der Maßanalyse in überzeugender Weise
dargetan, und ist zum ersten Male dem Che-
miker durch die Tabellen und sonstigen In-
struktionen der Eichungskommission die Ju-
stierung nach diesem System ebenso leicht,

in Wirklichkeit noch leichter gemacht worden,
als für das Mohrsche System. Eine sofortige
Verdrängung des letzteren, nach dem ungezählte Tausende von Geräten in den
Händen der Chemiker hergestellt sind, steht
ja nicht zu erwarten; aber es ist klar, daß
eine solche entschieden anzustreben und der
schlimme Übergangszustand baldmöglichst zu
beseitigen ist.

D. Ablesung der Büretten.

Ich habe seit vielen Jahren meine Ab-
lesungen mit Hilfe des Beutellschen Kugel-
schwimmers gemacht. Die gegen Anwendung
von Schwimmern gemachten Einwendungen
beziehen sich meist auf den zylindrischen
Erdmannschen Schwimmer, den ich gleich-
falls verwerfe, aber auch der Beutellsche
Schwimmer wird u. a. von Kreitling (Diese Z. 1902, 4) als in vielen Fällen
unzuverlässig erklärt, und die Benutzung
geeigneter Blenden vorgezogen. Daß die anderen, im kaiserlichen Normal-Eichungs-
amt arbeitenden Herren ebenfalls Schwimmer
aller Art verwerfen, kam bei den Verhand-
lungen des Berliner Kongresses zum deut-
lichen Ausdrucke und wird von Schloesser
(Diese Z. 1903, 983) nochmals stark betont.
Da auch sonst die Stimmung in der betref-
fenden Sitzung des Kongresses, wie auch in
der Literatur augenscheinlich gegen die An-
wendung von Schwimmern war, so habe ich
diesen Gegenstand nochmals genau unter-
sucht.

Die Normal-Eichungskommission verlangt,
daß die Teilstriche der Büretten ganz oder
doch zu drei Fünfteln oder mindestens zur
Hälfte herumgeführt werden und sieht das
Widerstreben der Fabrikanten dagegen als
ungerechtfertigt an, die behaupten, daß eine
Teilung der Art schwieriger als die gewöhn-
liche auszuführen, also natürlich kostspieliger
sei, und daß sie die Büretten auch zerbrech-
licher mache. Die Benutzer der Bürette
wenden von ihrer Seite ein, daß solche Bü-
retten für das Auge ermüdend seien. Beide
Einwürfe gegen die Büretten mit Ringteilung
werden von Schloesser a. a. O., vermutlich
mit Recht, als unbegründet hingestellt; aber
ihr Preis ist jedenfalls ein höherer als der
jenige der gewöhnlichen Büretten mit kurzen
Teilstrichen. Notorisch ist jedenfalls die un-
geheure Mehrzahl der Büretten, die man in
den Laboratorien trifft, und die noch heut
verkauft werden, nicht mit herumgehenden
Teilstrichen versehen, und es bleibt demnach
unter allen Umständen zu ermitteln, wie man
bei diesen gewöhnlichen Büretten die Able-
sungen in richtigster und zweckdienlichster
Weise vorzunehmen habe. Dabei ist nicht

zu übersehen, daß die herumgehenden Teilstriche allerdings fraglos den Parallaxenfehler vermeiden lassen, aber die Ungenauigkeit eines verschwommenen Meniskus überhaupt nicht tangieren und somit die Anwendung von Blenden oder analog wirkenden Mitteln nicht überflüssig machen.

Die Schellbachschen Büretten haben in beiden Beziehungen gegenüber gewöhnlichen Büretten einen Vorzug, aber ich stimme mit Schloesser (a. a. O. S. 983) darin ein, daß sie keineswegs allen Ansprüchen an völlige Genauigkeit der Ablesungen entsprechen, und sie sind ebenfalls teurer als gewöhnliche Büretten.

Die gewöhnlichen Blenden, von denen die Bergmannsche geschwärzte Klammer (Diese Z. 1898, 853) nach meiner Erfahrung die beste ist, geben einen scharfen Meniskus, beseitigen aber nicht den Parallaxenfehler.

In meinem Berichte an den Berliner Kongreß beschrieb ich Versuche, welche nachwiesen, daß man tatsächlich mit dem Beutellschen Schwimmer beide Erfordernisse erzielen kann, nämlich sowohl einen scharfen Meniskus, wie Vermeidung der Parallaxe, und daß man dabei Ablesungen an in 0,1 ccm geteilten Büretten bis auf $\pm 0,01$ ccm machen kann. Ich kann aber nicht leugnen, daß ziemlich viele Schwimmer nicht ganz senkrecht hängen und deshalb verworfen werden müssen. Kleinere Übelstände, die mit ihnen verbunden, aber doch erträglich sind und keinen prinzipiellen Schaden verursachen, seien hier nicht erwähnt. Aber der oben erwähnte, vielfach erhobene Widerspruch machte mich doch stutzig und bewies mir, daß eine größere Übung dazu gehöre, um mit Schwimmern so gute Ergebnisse wie die meinigen zu erzielen, und daß es jedenfalls vorzuziehen sei, ein anderes Mittel zur Erzielung genauer Ablesungen aufzusuchen.

Zum Glück ist dieses nun gefunden. Dr. H. Göckel (Chem.-Ztg. 1903, 1036) hat die Bergmannsche Blende in der Art umgestaltet, daß sie nicht nur wie früher, einen scharfen Meniskus zeigt, sondern auch die Parallaxe völlig aufhebt. Dies geschieht in einfacher Weise dadurch, daß die obere und untere Fläche der geschwärzten Klammer genau senkrecht zu deren Bohrung stehen und eine Verschiebung durch oben und unten aufgeschraubte Metallplättchen verhindert ist. Man legt die Klammer einige Millimeter unter den Flüssigkeitsspiegel an und senkt den Kopf, bis die obere Ebene der Klammer eben verschwindet und mit der Oberkante zusammenfällt. Mit einer solcher Klammer, die auf Büretten von sehr verschiedener Weite paßt, kann man mit jeder beliebigen,

gewöhnlichen Bürette mit kurzen Teilstrichen Ablesungen von der größtmöglichen Schärfe machen, kann also die teureren Büretten nach Schellbach oder solche mit herumgehenden Teilstrichen vollständig entbehren. Auf meinen Rat hat Dr. Göckel die anfangs von Bergmann übernommene matte Glasscheibe, die oben an der Klammer saß, weggelassen, da sie beim Gebrauche wegen ihrer Zerbrechlichkeit etwas störend ist und vollständig dadurch ersetzt wird, daß man bei nicht gutem Licht ein Stück weißes Filterpapier hinter die Klammer hält oder an dieser feststeckt. Bei guter Beleuchtung ist dies gar nicht erforderlich, und noch weniger braucht man eine matte Glasscheibe hinter der ganzen Bürette aufzustellen.

Da mir Dr. Göckel solche Klammern schon lange vor der Veröffentlichung zuschickte, so konnte ich sie bereits im Sommersemester probieren und dies geschah mit solchem Erfolge, daß ich sie bei Beginn des Wintersemesters für alle Praktikanten in meinem Laboratorium eingeführt und die Schwimmer für genügend durchsichtige Flüssigkeiten vollständig abgeschafft habe, mit durchgängig vorzüglichen Ergebnissen. Bei Flüssigkeiten von so starker Färbung, daß man den Meniskus nicht genau erkennen kann, wird die Klammer zur Beseitigung der Parallaxe ebenfalls angewendet, die Ablesung aber an der oberen horizontalen Grenzlinie vorgenommen. In diesem Falle werden manche immerhin noch die Doppelkugelschwimmer von Rey (Berl. Berichte 24, 2098) oder von Diethelm (Chem.-Ztg. 1902, 53) vorziehen, die freilich noch viel häufiger als die Beutellschen zum Schiehängen neigen und dann unbrauchbar sind. Ich aber bediene mich jetzt gar keiner Schwimmer mehr.

II. Indikatoren.

A. Phenolphthalein.

Dieser Indikator ist gewiß einer der schönsten und schärfsten, über die wir in der Maßanalyse verfügen. Der Übergang aus einer völlig farblosen in eine deutlich rosa gefärbte Flüssigkeit oder umgekehrt durch einen Tropfen einer Zehntelnormallösung ist deutlich wahrzunehmen, und ist für jeden Anfänger ohne weiteres kenntlich, während bei Methylorange eine gewisse Übung dazu nötig ist (die allerdings nach meiner Erfahrung jeder Praktikant in einem oder zwei Tagen erwerben kann), um den Übergang aus gelb in die bräunliche oder orange Neutralfarbe auf einen Tropfen Fünftelnormalsäure zu erkennen, und von Zehntelnormalsäure selbst für den Geübten zwei Tropfen nötig sind, weshalb ich diese letztere

gar nicht verwende. Ferner schadet ein Überschuß des Indikators bei Phenolphthalein gar nichts, während er bei Methylorange den Versuch unbrauchbar macht.

Diesen Vorzügen des Phenolphthaleins stehen aber große Nachteile gegenüber, die wohl die meisten, welche mit beiden Indikatoren vertraut sind, dahin geführt haben, das Phenolphthalein nur da beizubehalten, wo das Methylorange nicht brauchbar ist, also beim Titrieren von oder mit anderen als den starken Mineralsäuren (für einige schwächere Säuren, wie schweflige Säure, salpetrige Säure und Phosphorsäure, ist bekanntlich das Methylorange unter bestimmten Umständen ebenfalls zu verwenden). Von jenen Übelständen tritt der eine, die bei Gegenwart von Ammoniak stattfindenden Unregelmäßigkeiten, doch nur eben in diesem Falle auf. Dagegen ist der andere, die große Empfindlichkeit des Phenolphthaleins gegen Kohlensäure, ein allgemeiner, und muß sozusagen überall berücksichtigt werden.

Daß infolge hiervon alkalische Laugen, welche Carbonate (Sulfide usw.) enthalten, beim Feststellen ihres Alkaligehaltes mittels Phenolphthalein nur unter anhaltendem Kochen titriert werden können, was nicht nur gegenüber Methylorange einen gewaltigen Zeitverlust verursacht, sondern auch Fehler durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase, durch Verlust an kleinen überspritzenden Tröpfchen usw. herbeiführen kann (vgl. oben unter I. A.), ist allbekannt, und es ist um so sonderbarer, daß trotzdem so viele Chemiker hieran festhalten. Aber weniger allgemein bekannt und anerkannt ist es, was für Fehler auch beim Titrieren von Säuren (starken oder schwachen) durch den Kohlensäuregehalt der Normallaugen entstehen können.

Es ist allerdings schon häufig darauf hingewiesen worden, daß man Phenolphthalein nicht bei Anwesenheit von Kohlensäure zum Titrieren von Säuren mit Laugen anwenden solle. Man müsse also die Normallauge kohlensäurefrei herstellen und halten, und müsse auch die Gegenwart von Kohlensäure in dem Verdünnungswasser, sowie beim Arbeiten an der Luft nicht außer acht lassen. Demgegenüber meint F. Glaser (Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, S. 28), daß man in dieser Beziehung nicht zu ängstlich zu sein brauche.

Um diesem Umstände nachzugehen, wurden Normallaugen mit Kahlbaumschem, aus Natrium hergestellten Ätznatron angesetzt, mit gewöhnlichem (also ein wenig luft- und kohlensäurehaltigem) destillierten Wasser, in der Annahme, daß man in der großen Mehrzahl der technischen Laboratorien bei der

Bereitung der Normallaugen wohl in ähnlicher Weise verfahre oder aber das billigere gewöhnliche Ätznatron verwende, bei dem die Fehler noch größer ausfallen werden. Die Versuche haben gezeigt, daß es unbedingt nicht angeht, solche Laugen ohne weiteres zur Acidimetrie mit Phenolphthalein zu verwenden, d. h. ohne Kochen zur Austreibung der Kohlensäure²⁾.

1. Die Natronlauge war auf $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure eingestellt, und zwar mit Methylorange. Je 25 ccm der Säure verbrauchten bei 5 Versuchen stets ganz genau 25,00 ccm der Lauge. Mit Phenolphthalein dagegen wurden bei gewöhnlicher Temperatur verbraucht für 25 ccm Säure: 25,84—25,58—25,63—25,60—25,55—25,62, im Mittel 25,59 ccm Lauge, ehe die erste bleibende Rötung eintrat. Das heißt: Die Werte bei der Titrierung mit Phenolphthalein schwankten erheblich mehr als bei genauem Arbeiten zulässig (im ganzen um 0,36% der verbrauchten Lauge) und waren im Durchschnitt um 3,1% höher als entweder für kohlensäurefreie Lauge oder aber für Titrierung mit Methylorange gilt.

2. Einige Monate später wurden mit einer frisch wie oben hergestellten Natronlauge folgende Resultate erhalten. Die Lauge war wieder gegen $\frac{1}{5}$ -n.-Salzsäure mit Methylorange genau eingestellt. Beim Titrieren in der Kälte mit Phenolphthalein wurden verbraucht:

ccm Natronlauge	ccm Salzsäure	Koeffizient d. Natronlauge
40,78	39,99	0,9804
40,81	40,01	0,9804
40,82	40,00	0,9800
40,82	40,01	0,9802
40,84	40,00	0,9799
Mittel		0,9802

Die Abweichung der Einzelversuche von einander bewegte sich hier in zulässigen Grenzen, der Wirkungswert der Natronlauge war aber um 1,98% zu niedrig.

Dieselbe Lauge verbrauchte bei anhaltendem Kochen für 40,84 ccm regelmäßig 0,80 ccm Salzsäure mehr, so daß das Verhältnis

$$\frac{40,82}{40,84} = 0,9995$$

wird, unter diesen Umständen also das Arbeiten mit Phenolphthalein mit demjenigen mit Methylorange gut stimmt wird (vergl. unten).

²⁾ Kalilauge, statt Natronlauge, habe ich erst gar nicht probiert. Ich habe die letztere seit 40 Jahren angewendet, ohne daß mir das von Mohr u. a. erwähnte Springen der Büretten dabei vorgekommen wäre.

Genau ebenso fand sich bei einer dritten Versuchsreihe der Titer einer frisch bereiteten Natronlauge in 5 Versuchen = 0,9817 bis 0,9829, Mittel 0,9820, wenn mit Phenolphthalein kalt gearbeitet wurde, dagegen = 0,9999—1,0002, wenn anhaltend gekocht und zurücktitriert wurde.

Es sei schon hier bemerkt, daß völlig analoge Verhältnisse beim Arbeiten mit Kaliumbijodat herauskamen, nämlich für Phenolphthalein in der Kälte der Koeffizient 0,9800, bei anhaltendem Kochen 0,9997.

Man muß also bei der Anwendung des Phenolphthaleins in der Acidimetrie dieselben Maßregeln in bezug auf den Einfluß der Kohlensäure wie in der Alkalimetrie anwenden. Wer Säuren, gleichviel ob starke Mineralsäuren oder organische Säuren oder schwache Mineralsäuren, unter Vernachlässigung dieser Vorschrift mit gewöhnlichen Laugen in der Kälte titriert, wird ganz schlimme Fehler machen können. Man muß entweder unter längerem Kochen arbeiten oder aber wirklich kohlensäurefreie Natron- oder Kalilaugen anwenden; noch besser Lösungen von Ätzbaryt, was aber verschiedene, namentlich für technische Laboratorien fühlbare Unbequemlichkeiten mit sich bringt. Barytläugen kann man nicht gut auf bestimmten, Rechnungen ersparenden, Normaltitern bringen; man muß nach dem doch immer erforderlichen Umschütteln der Vorratsflasche das Absitzen des Baryumcarbonats abwarten; man kann nicht, wie bei Alkalilaugen, einen größeren Vorrat herstellen, dessen Titer ein für allemal bestimmt wird usw.

Auch bei der Anwendung kohlensaurer Laugen darf man sich noch nicht völlig beruhigen; wenn man mit Phenolphthalein titrieren will, sollte das Wasser, das zur Auflösung und Verdünnung gebraucht wird, kohlensäurefrei sein, und sollte man während des Titrierens selbst so arbeiten, daß möglichst wenig Luft-Kohlensäure eintreten kann (vgl. auch Raschig, diese Z. 1903, 820).

Alles das sind lästige und teilweise schwer zu erfüllende Bedingungen, die eben dahin führen, daß man den Gebrauch des Phenolphthaleins auf das Arbeiten mit schwächeren Säuren beschränken und nicht auf die viel zahlreicheren Fälle ausdehnen sollte, wo es durch andere, gegen Kohlensäure nicht empfindliche Indikatoren ersetzt werden kann.

Weiterhin muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß (wie schon von anderer Seite bemerkt worden ist, z. B. von Küster und Grüters, Z. anorg. Chem. 35, 454) der Neutralisationspunkt bei Anwendung verschiedener Indikatoren verschieden ausfällt,

daß man also eine für einen Indikator eingestellte Normallösung nicht ohne weiteres mit einem anderen Indikator verwenden darf.

Hierfür seien folgende Belege gegeben. Eine in bekannter Weise hergestellte und vor Anziehung von Kohlensäure geschützte Barytlösung, die in die Bürette von unten eintrat, wurde mit einer auf Soda gestellten $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure verglichen. Bei Anwendung von Methylorange und Titrierung bis zur braunen Übergangsfarbe wurde auf je 40 ccm der Säure an Barytlösung verbraucht: 32,54 — 32,52 — 32,53, wonach man den Koeffizienten 1,2324 anwenden muß, um die Barytlösung auf $\frac{1}{5}$ n. umzurechnen. Bei Anwendung von Phenolphthalein und Titrierung bis zu dem Punkte, wo eben die schwächste Rosafärbung auftritt, brauchten je 40 ccm Säure: 32,70 — 32,64 — 32,68 ccm Barytlösung, deren Koeffizient hiernach 1,2270 ist. Das ist denn doch ein ganz erheblicher Unterschied, nämlich 0,57 Prozent.

Dieselbe Vergleichung wurde auch mit wasserfreier Soda angestellt (bei 280—300° getrocknet). In 6 Versuchen fand sich ein mittlerer Koeffizient der $\frac{1}{5}$ -n. Säure für Methylorange (auf braun) = 1,0301, mit Abweichungen von $\pm 0,07\%$, für Phenolphthalein aber 1,0276, also auch wieder eine Abweichung von 0,35 % in den Koeffizienten, je nach dem angewandten Indikator.

Diese Abweichungen sind leicht verständlich, denn Methylorange ändert seine gelbe Farbe erst dann, wenn genügend H⁺ vorhanden ist, um die Dissoziation seiner Moleküle zurückzudrängen, während bei Phenolphthalein so viel Alkali verwendet werden muß, daß alle H⁺-Ionen in H₂O übergegangen und freie OH⁻-Ionen vorhanden sind.

Hiernach ist es z. B. unzulässig, eine Normalsäure, die auf Kaliumtetroxalat oder Kaliumperjodat eingestellt ist, wobei man Phenolphthalein anwenden muß, später zur Titrierung von Soda mit Methylorange zu verwenden.

Schließlich sei noch kurz die Rede von der gemeinschaftlichen Anwendung von Phenolphthalein und Methylorange, um Na₂CO₃ einerseits neben NaOH, andererseits neben NaHCO₃ zu bestimmen. Bekanntlich soll Phenolphthalein, nach Warder in der Kälte angewendet, durch das Verschwinden der Farbe den Punkt anzeigen, wo durch die zugesetzte Säure gerade alles Natron in NaHCO₃ umgewandelt ist; wenn man dann mehr Säure zusetzt, so entsteht Rötung durch Methylorange in dem Augenblicke, wo alles Natron in NaCl übergegangen ist.

Wie schon Küster (Z. anorg. Chem. 13, 141) gezeigt, und meine oben angeführte ausführliche Arbeit mit Lohöfer im weiteren ausgeführt hat, kann man auf diesem Wege nur dann genügend richtige Resultate erhalten, wenn man die hydrolytische Dissoziation so gut wie möglich zurückdrängt, wozu nach meinen weiteren Erfahrungen alle drei folgenden Bedingungen erforderlich sind: Anwendung möglichst konzentrierter Lösungen, Zusatz von Neutralsalzen stärkerer Säuren (NaCl) in nicht zu großem Überschuß und Titrieren bei einer Temperatur von wenig über 0°. Andernfalls tritt die Entfärbung des Phenolphthaleins viel zu spät, d. h. erst dann ein, wenn der Punkt der Umwandlung alles Natron in NaHCO_3 längst überschritten ist. Aber bestenfalls geht diese Entfärbung immer sehr langsam vor sich, und ihr Endpunkt ist nur nach längerer Übung einigermaßen genau festzustellen,

B. Nitrophenole.

Paranitrophenol wird in letzter Zeit von manchen Seiten sehr empfohlen, und zwar für dieselben Zwecke, zu denen jetzt fast ausschließlich Methylorange verwendet wird, nämlich zur Titrierung starker Säuren und Basen in Gegenwart von Kohlensäure, gegen die es angeblich ebenso unempfindlich wie Methylorange sein soll, während der Farbenübergang von Gelb zu Weiß nach denselben Quellen für viele Augen deutlicher als der bekannte Übergang bei Methylorange sein soll (vergl. Spiegel, Berl. Berichte 33, 2640).

Glaser (Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie) stellt das Paranitrophenol unter die Indikatoren der zweiten Klasse, die nicht unempfindlich gegen andere Säuren sind³⁾. Daß dies ganz berechtigt ist, hatte mir bereits mein Kollege Prof. Treadwell mitgeteilt, da er beobachtet hatte, daß schon der Kohlensäuregehalt des gewöhnlichen destillierten Wassers den Verbrauch einer nicht unbeträchtlichen Menge von $1/10$ -n-Natronlauge veranlaßt, bis die erste Färbung mit Paranitrophenol auftritt.

Die folgenden Versuche haben dies durchaus bestätigt. Man ließ gewaschene Kohlensäure kurze Zeit durch destilliertes Wasser streichen. 70 ccm dieser Flüssigkeit, versetzt

mit einem Tropfen der gewöhnlichen Methylorange-Lösung, färbten sich gelblich rot; der erste Tropfen von $1/5$ -n-Natronlauge brachte den Umschlag in die bekannte, meist als Endreaktion angenommene, braune Zwischenfarbe, der zweite ein deutliches Gelb hervor. Dagegen verbrauchten 70 ccm derselben Flüssigkeit, versetzt mit einigen Tropfen einer 0,2% Lösung von Paranitrophenol, 0,85 ccm $1/5$ -n-Natronlauge, ehe der erste, überhaupt bei schärfster Beobachtung wahrnehmbare Schimmer von Gelb auftrat, und 1,21 ccm wurden verbraucht, ehe eine deutliche, bleibende Gelbfärbung erreicht war. Der Indikator ist also, im Gegensatz zu Methylorange, viel zu empfindlich gegen freie Kohlensäure.

Neuere Versuche haben mir dies vollkommen bestätigt, wobei auch Orthonitrophenol mit hineingezogen wurde, da auch dieses hin und wieder als Indikator angewendet zu werden scheint. Je 50 ccm eines mit CO_2 behandelten destillierten Wassers brauchten von Methylorange 0,05 ccm $1/5$ -n-Lauge bis braun, 0,10 ccm bis gelb, dagegen von p-Nitrophenol 0,64, von o-Nitrophenol 1,00 ccm Lauge.

Dies macht sich auch beim Titrieren von Soda bemerkbar. Eine Soda-Lösung verbrauchte mit Methylorange 17,76 — 17,74 — 17,76 ccm $1/5$ -n-Salzsäure, mit 2 Tropfen Paranitrophenollösung 17,57 — 17,50 bis 17,40 ccm, also viel zu wenig. Wenn man eine größere Menge des Indikators zusetzte, so wurde das Resultat besser, aber es verblieb der große Übelstand, daß das Verschwinden der gelben Farbe ein äußerst langsames ist, und man um ganze Kubikzentimeter der $1/5$ -n-Säure im ungewissen ist, ob man noch einen gelblichen Schein annehmen soll oder nicht. Man muß ein ungleich schärferes Auge als bei Methylorange haben, um den richtigen Punkt zu treffen. Dies wird durch die Wahrnehmungen in meinem Laboratorium bestätigt. Ich habe eine ganze Anzahl von Praktikanten, die nichts voneinander wußten, mit beiden Indikatoren nebeneinander arbeiten lassen, ohne ihr Urteil im mindesten durch Bemerkungen von meiner Seite zu beeinflussen, und ihren Bericht eingefordert. Einstimmig wurde mir die Antwort zu teil, die Arbeit mit Paranitrophenol sei viel schwieriger und anstrengender als mit Methylorange, wegen des äußerst langsamen Ausbleichens in einem Falle oder Erscheinen einer Gelbfärbung im anderen Falle.

Ein darauf besonders eingeübter Beobachter erhielt folgende Resultate beim Titrieren genau gleicher Mengen von Soda-Lösung. Verbrauch an $1/5$ -n-Salzsäure:

³⁾ Nach brieflicher Mitteilung des Herrn Dr. Glaser vom 1. April v. J. hält er an obigem fest. Paranitrophenol gibt in Gegenwart von Ammoniumsalzen keine scharfen Anzeigen und ist gegen Kohlensäure ziemlich empfindlich. Er hat es daher in die II. Gruppe (Lackmus-Klasse) gestellt, und zwar der III. Gruppe (Phenolphthalein-Klasse) am nächsten.

- a) mit Methylorange 27,40 ccm
 b) m.p.-Nitrophenol (im Übersch.) kalt 27,00 „
 desgleichen warm titriert 27,20 „
 c) mit o-Nitrophenol, kalt 27,07 „
 desgleichen warm 27,28 „

Beide Indikatoren geben also, abgesehen von der oben erwähnten ermüdenderen Arbeit, entschieden unzulässige Abweichungen vom wahren Titer, indem die Kohlensäure einen zu frühen Umschlag herbeiführt.

Es ist also jedenfalls nicht die Regel, sondern die Ausnahme, wenn ein Beobachter lieber mit diesen Indikatoren als mit Methylorange arbeitet, und es ist gewiß ausgeschlossen, daß das letztere allgemein durch Paranitrophenol oder Orthonitrophenol ersetzt werden wird.

C. Ferrisalicylat.

Dieser neue Indikator ist von J. Wolff in Paris empfohlen (Compt. r. d. Acad. d. sciences, 23. April 1900) und von mir in dieser Z. 1903, 145 beschrieben worden. Es wird hergestellt durch Auflösen von Natriumsalicylat in Wasser und Zusatz von Eisenchloridlösung, worauf man die Hälfte der Flüssigkeit durch ganz wenig Schwefelsäure rot, die andere Hälfte durch Natron eben gelb färbt und beide wieder mischt.

Dieser Indikator wird von Wolff im allgemeinen für Alkalimetrie empfohlen, insbesondere aber zu Titrierungen bei Gegenwart von Borsäure, wobei nach ihm Methylorange undeutliche Umschläge geben soll.

Um diese Sache näher zu untersuchen, wurden in meinem Laboratorium Versuche angestellt. Der Indikator wurde genau nach Wolffs Vorschrift in den Comptes rendus hergestellt und zunächst im Vergleiche mit Methylorange zu gewöhnlicher Alkalimetrie verwendet. Von einer Lösung von 13,1433 g Na_2CO_3 in 250 ccm Wasser wurden je 25 ccm herauspipettiert und verbrauchten von einer nahezu normalen Salzsäure stets 24,22 ccm bei Anwendung von Methylorange. Nicht ganz so gleichförmig gelang die Titrierung mit Wolffs Indikator. Hier brauchte man 24,35 — 24,25 — 24,29 — 24,25 ccm. Die Farbe geht bald aus rein gelb in eine rötliche Nuance über, dann nahe beim Neutralisationspunkt in bläulich und schließlich in violett, aber ohne ganz scharfe Umschläge, keineswegs aber so gut wie bei Methylorange. Der neue Indikator gehört also zu der großen Klasse derjenigen, welche man als „brauchbar“ erklären kann, die aber keineswegs solche Vorzüge vor anderen zeigen, daß man sie den Chemikern im allgemeinen zur Verdrängung der bekannteren Indikatoren empfehlen könnte.

Nun wurde versucht, wie sich Boraxlösung verhält, von der je 10 ccm = 0,7159 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{aq}$ = 0,1163 g Na_2O oder 0,2622 g B_2O_3 verwendet wurden. Bei Titrierung mit einer nahezu $1/5$ -n.-Salzsäure (Koeff. 1,002) verbrauchte man:

mit Methylorange:

$$18,72 - 18,69 = 0,1165 - 0,1163 \text{ Na}_2\text{O},$$

mit Wolffs Indikator:

$$18,73 - 18,66 = 0,1165 - 0,1161 \text{ Na}_2\text{O}.$$

Also kein merklicher Unterschied.

Eine neue Boraxlösung (10 ccm = 0,7395 g Borax = 0,1201 g Na_2O = 0,2708 g B_2O_3) wurde nun weiter auch mit Lauge auf Borsäure titriert nach Zusatz von Glycerin und Phenolphthalein. Die Salzsäure war wie vorher nahezu $1/5$ -n. (Koeff. 1,002), die Natronlauge genau ihr entsprechend. Ergebnisse:

Indikator	Säure ccm	entspr. Na_2O g	Lauge ccm	entspr. B_2O_3 g
Methylorange	19,30	0,1201	38,52	0,2709
	19,33	0,1203	38,69	0,2714
	19,28	0,1200	38,70	0,2714
Wolffs Ind.	19,35	0,1204	38,65	0,2711
	19,28 ⁴⁾	0,1200	38,65	0,2711

Man nimmt den Farbenumschlag bei Wolffs Indikator schärfer wahr, wenn man, wie bei dem letzten Versuche, mit überschüssiger Säure versetzt und dann zurücktitriert.

Aus obigem kann man schließen, daß der neue Indikator bei einiger Übung allerdings ganz gute Resultate gibt und in der in den Comptes rendus veröffentlichten Weise verwendet werden kann. Er hat aber durchaus keinen Vorzug vor Methylorange, und es hat sich namentlich als irrig herausgestellt, daß für die Titrierung von Borsäure mit Phenolphthalein die Anwendung von Methylorange zur Absättigung der starken Säure irgend welche Schwierigkeiten darbiete. Es liegt also keinerlei Bedürfnis dazu vor, die Zahl der ganz gut verwendbaren, aber unnötigen Indikatoren wiederum zu vermehren, was ja gerade zu dem (nach dem oben bei Phenolphthalein angeführten) Übelstande führt, daß von verschiedenen Chemikern verschiedene Ergebnisse gefunden werden, und was gerade dann beim IV. Kongresse in Paris 1900 zur Einsetzung der Indikatorenkommission (diese Z. 1903, 145) geführt hat.

⁴⁾ In diesem Falle wurde zuerst ein Überschuß von Säure zugesetzt und dann mit Lauge zurücktitriert.

(Fortsetzung folgt.)