

Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 497—504

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

12. September 1922, Nr. 73

Die Fixanalmethode und ihre Bedeutung für die chemische Analytik.

Von Prof. Dr. W. BÖTTGER, Leipzig.

Vorgetragen auf der Hamburger Hauptversammlung in der Fachgruppe für analytische Chemie am 8. Juni 1922.

(Eingeg. 20./7. 1922.)

Der Begriff Fixanal ist geprägt worden für eine bestimmte Form, in der die zur Herstellung von Normallösungen geeigneten Stoffe in den Handel gebracht werden. An Stelle fertiger Lösungen von bestimmter Normalität oder der betreffenden Chemikalien in offener Packung, so daß es dem Verbraucher überlassen bleibt, die für ein bestimmtes Volumen erforderliche Menge abzuwählen oder abzumessen, werden unter der Bezeichnung „Fixanal“ von den in Betracht kommenden Stoffen bestimmte Mengen, und zwar $\frac{1}{10}$ Äquivalent, in zugeschmolzenen Röhrchen durch die Firma de Haën in den Verkehr gebracht. Durch Auflösen oder Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen: 1, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Liter kann daraus in kurzer Zeit eine $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$ oder $\frac{4}{10}$ norm. Lösung hergestellt werden.

Die Stoffe, die in dieser Weise künftig zu Gebote stehen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| | |
|----------------------|----------------------------------|
| Natriumcarbonat fest | Natriumoxalat fest |
| Schwefelsäure | Kaliumpermanganat fest |
| Kalilauge | Jod (Mischg. v. Jodat und Jodid) |
| Natronlauge | Natriumthiosulfat fest |
| Salzsäure | Kaliumbromat fest |
| Oxalsäure fest | Kaliumbichromat fest |
| Silbernitrat fest | Natriumchlorid fest |

Die Stoffe, die nicht in reiner Form abgefüllt werden können, wie Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd, werden in Gestalt konz. Lösungen in den Handel gebracht. Daß gerade in diesen Fällen die Röhrchen aus besonders widerstandsfähigem Glase hergestellt sein müssen, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden. Die bisherigen Versuche, die sich auf größere Zeiträume erstrecken, haben ergeben, daß die dadurch bedingten Änderungen des Gehalts sehr geringfügig sind.

Über die unter 10 erwähnten Jodfüllungen ist noch zu bemerken, daß diese aus einer Mischung von Jodid und Jodat von bestimmtem Wirkungswert bestehen. Beim Auflösen des Inhalts in Wasser entsteht eine schwach gelbe Lösung. Diese kann nun entweder so benutzt werden, daß man damit, wie beim Zurücktitrieren kleiner Thiosulfatmengen, in eine saure Lösung hineintitriert, wobei also die stillschweigende Voraussetzung gemacht wird, daß die Jodbildung momentan vor sich geht, das Jodation demgemäß nicht direkt auf Thiosulfat unter Oxydation zu einem anderen Produkt als Tetraethionat einwirkt. Man kann aber auch, wie bei Titrationen von Arsenit, wenn also Wert darauf zu legen ist, daß die verwendete Jodlösung nicht einen größeren Überschuß an Säure enthält, gleich bei der Herstellung der Jodlösung, nachdem der Inhalt eines Jodid-Jodatröhrlchens in den Kolben gespült ist, $\frac{1}{10}$ Äquivalent Säure (besser noch einige Tropfen mehr) hinzufügen. Dann wird eine ganz schwach sauer reagierende Jodlösung erhalten. Die Verwendung zu Titrationen von arseniger Säure wird dadurch, wie durch besondere Versuche gezeigt worden ist, in keiner Weise beeinträchtigt, wenn bei der Herstellung der Arsenitlösung ein entsprechender Überschuß von Hydrocarbonat angewendet wird.

Der geistige Vater dieser Herstellungsweise von Normallösungen ist Herr Dr. Horst, der während seines Aufenthaltes in entlegenen Gebieten des Auslandes kennengelernt hat, mit wie großen Schwierigkeiten und Zeitverlusten die Beschaffung von Normallösungen verbunden ist. Aber dieser an und für sich so einfache und vielleicht gerade deshalb bisher nicht aufgegriffene Gedanke wäre gewiß nicht so bald in die Tat umgesetzt worden, wenn nicht Herr Direktor Buchner von der chemischen Fabrik de Haën die große Tatzweite desselben erkannt und sein Organisationstalent und seine Tatkraft wie auch die seiner Mitarbeiter, nämlich der Herren Dr. Ottmann und Dr. Wakenhut, in den Dienst dieser Sache gestellt hätte.

Über die Verbindung, in der ich mit dieser Sache stehe, sei es mir gestattet, die folgenden Darlegungen vorauszuschicken. Als Herr Direktor Buchner auf Grund einer gelegentlichen Unterhaltung über einschlägige Fragen mir den Vorschlag machte, an dieser Aufgabe mitzuarbeiten, war ich mir keinen Augenblick im Zweifel, daß es sich dabei um eine heikle und sehr verantwortungsreiche Tätigkeit handelt. Diese Mitarbeit erhielt für mich erst dann ihre Rechtfertigung, wenn ich sie als unparteiischer Sachverständiger ausüben und die mich ohnedies beschäftigenden auf die wissenschaftliche Durcharbeitung und Vereinheitlichung der Analysenmethoden gerichteten Bestrebungen damit in Einklang bringen konnte.

Nachdem mir in diesen Hinsichten die erwarteten Zusicherungen gegeben worden sind, und mir vor allem auch in weitherziger Weise

Gelegenheit geboten worden ist, die Mittel kennenzulernen, die der Firma de Haën zur Verwirklichung ihrer Bestrebungen zu Gebote stehen, habe ich mich entschlossen, der Öffentlichkeit gegenüber die Rolle als Treuhänder zu übernehmen. Ich möchte diese Gelegenheit, bei der vor einem größeren Kreise von Fachgenossen über die bisherige gemeinsame Arbeit Rechenschaft abgelegt werden soll, nicht vorübergehen lassen, ohne der Firma de Haën meinen Dank für das Vertrauen ausszusprechen, das sie mir damit entgegengebracht hat, daß sie auf die von mir vorgeschlagenen Maßnahmen, die an die früher von internationalen Kommissionen in dieser Richtung geleisteten Arbeiten anknüpfen und diese erweitern sollen, bereitwillig eingegangen ist. Ich würde es in hohem Maße begrüßen, wenn die gemeinsame Arbeit von Technik und Wissenschaft, die darauf abzielt, die analytischen Arbeitsmethoden auf sichere Basis zu stellen, durch die in der Diskussion über diesen Vortrag geübte Kritik und durch sonstige Anregungen gefördert werden würde.

Die erste Frage, die in diesem Zusammenhange auftauchen wird, ist die, ob wohl eine bestimmte zahlenmäßig festgelegte Gewähr für den Inhalt der Röhrchen und damit für die Konzentration der daraus hergestellten Lösungen übernommen werden kann, wobei natürlich die Annahme gemacht werden würde, daß das Auflösen und Auffüllen ohne in Betracht kommenden Fehler ausgeführt wird. So weit es sich dabei um abwägbare Stoffe handelt, kann, da die Mengen immerhin ziemlich groß sind, gar kein Zweifel bestehen, daß der mögliche Fehler sich auf einen verschwindend kleinen Bruchteil einschränken lassen muß. Anders liegt es bei den Flüssigkeiten, da es ziemlich umständlich und zeitraubend sein würde, den Inhalt jedes einzelnen Röhrchens einzuwägen. Es bestand somit die Aufgabe, sich einer Meßvorrichtung zu bedienen, die eine Menge von 20 ccm — die konz. Lösungen sind etwa $\frac{1}{10}$ norm. — möglichst genau abzumessen gestattet, und daß dabei auch den Schwankungen in der Temperatur, wie sie ohne Anwendung eines Thermostaten, der die Ablesung erschweren würde, nicht zu umgehen sind, leicht Rechnung getragen werden kann. Diese Aufgabe kann heute als soweit gelöst gelten, daß die kleinen Schwankungen und Abweichungen, mit denen man immer wieder rechnen müssen, auf andere Ursachen zurückzuführen sein dürften, nämlich auf Schwankungen in der Aufmerksamkeit und auf den körperlichen Zustand (Frische oder Müdigkeit) desjenigen, der die Abmessungen und Wägungen ausführt. Als weitere, und zwar weit verhängnisvollere Fehler kommen die in Betracht, die bei der Einstellung der konz. Lösungen gemacht werden können.

Die Untersuchungen, die ich bei einer großen Anzahl von Fixanaröhrchen ausgeführt habe, ermutigen mich zu der Erklärung, daß man für die Richtigkeit der Füllungen bei der Mehrzahl der festen Stoffe bis auf ± 1 pro Mille Gewähr leisten kann. Bei einzelnen, die wie Thiosulfat, Permanganat und Oxalsäure im festen oder gelösten Zustande leicht einer Veränderung (infolge Wasserabgabe oder in anderer Weise) unterliegen, wird mit einer Abweichung von $\pm 0,2\%$ und bei den Lösungen zunächst noch mit $\pm 0,3\%$ zu rechnen sein. Es besteht aber begründete Aussicht, daß es möglich sein wird, die Grenze der maximalen Abweichungen bald noch weiter herabzusetzen.

Es erweckt vielleicht auf den ersten Blick Enttäuschung, wenn in dieser Hinsicht zunächst nicht weitergegangen wird. Allein, wenn man das, was damit erreicht wird, mit dem vergleicht, was die Gegenwart bietet, dann glaube ich, daß damit doch ein Schritt vorwärts getan wird. Es muß dabei besonders im Auge behalten werden, daß die angegebenen Fehlergrenzen Höchstwerte sind, daß somit die Abweichungen in der Regel erheblich kleiner sein werden. Um zunächst ein Bild davon zu geben, was gegenwärtig auf dem Gebiet der technisch-chemischen Analyse in dieser Hinsicht geleistet wird, möchte ich kurz auf die Resultate der Untersuchung von Normallösungen eingehen, die von den fünf bekanntesten größeren Fabriken, die sich mit der Herstellung von Normallösungen beschäftigen, durch Mittelpersonen bezogen worden sind. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Die in der ersten Linie stehenden Zahlen bedeuten die ermittelten Äquivalentevolume, das sind die in Litern angegebenen Volumen, in denen ein Äquivalent enthalten ist. Je nachdem dieser Wert größer oder kleiner ist als 10,00 — es handelt sich um $\frac{1}{10}$ norm. Lösungen — ist die Lösung um den in der zweiten Zeile in Prozenten angegebenen Wert zu schwach oder zu konzentriert. Über die Sicherheit, mit der die hier angegebenen Werte ermittelt sind, kann gesagt werden, daß diese sich in der Mehrzahl der Fälle auf $\pm 0,1\%$, in einigen Fällen vielleicht auf $\pm 0,2\%$ beläßt.

Wenn man die Angaben überblickt, so läßt sich zunächst sagen, daß ein unverkennbarer Unterschied besteht zwischen den Lösungen, die durch Auflösen fester Substanzen von ganz bestimmter Zusammensetzung bereitet werden (wie Kaliumbromat und Kalumbichromat) und den Säuren und Basen, bei denen man den Gehalt durch Prüfen mit Ursubstanzen ermittelt. Bei den erstenen sind die Abweichungen bis auf ganz wenige Ausnahmen sehr klein, während bei den Säuren und

Basen ganz unverständlich große Abweichungen — bis über 2%! — zu verzeihen sind. Daß bei Oxalsäure noch viel größere Abweichungen, bei Jodlösung dagegen recht günstige Resultate festgestellt worden sind, hat besondere Gründe, auf die weiter unten noch eingegangen werden wird.

Von den angeführten Säuren und Basen (abgesehen von

| | I | II | III | IV | V |
|---------------------|--------------|---------------------|--------------|-------------|--------------|
| Schwefelsäure | 9,874 | 9,978 | 9,990 | 10,000 | 9,799 |
| Salzsäure | + 1,13 % | + 0,22 % | + 0,01 % | ± 0,00 % | + 2,01 % |
| Kalilauge | + 1,69 % | + 1,21 % | - 1,13 % | - 0,09 % | + 1,65 % |
| Natronlauge | + 1,63 % | + 0,5 % | - 0,4 % | + 0,41 % | + 1,79 % |
| Oxalsäure (azidim.) | 30.3. 10,043 | 34. 10,589 | 4.4. 10,095 | 4.4. 9,999 | 25.4. 10,562 |
| Oxalsäure (oxydim.) | - 0,43 % | - 5,89 % | - 0,95 % | + 0,01 % | - 5,62 % |
| Kaliumbromat | 15.2. 9,918 | 14.2. 10,104 | 24.4. 10,251 | 24.4. 9,950 | 25.4. 10,796 |
| Jodlösung | + 0,82 % | - 1,04 % | - 2,51 % | + 0,5 % | - 7,96 % |
| | 22.4. 10,008 | 22.4. 11,142 | | | |
| | - 0,08 % | - 11,42 % | | | |
| | 10,045 | Bromid statt Bromat | 10,111 | 9,978 | 9,976 |
| | - 0,45 % | | - 1,11 % | + 0,22 % | + 0,24 % |
| | 9,988 | 9,989 | 9,992 | 9,999 | 9,974 |
| | + 0,12 % | + 0,11 % | + 0,08 % | + 0,01 % | + 0,26 % |
| | | 9,938 | 9,977 | 10,028 | 9,964 |
| | | + 0,62 % | + 0,23 % | - 0,28 % | + 0,36 % |

könnte nur aus einer weit größeren Versuchsreihe hergeleitet werden, so daß Zufälligkeiten kein so großer Spielraum eingeräumt sein würde. Aber zu denken gibt das Gesamtergebnis doch besonders im Hinblick darauf, daß man auf die Frage, wie weit die Richtigkeit der Einstellung gewährleistet werden könnte, vielfach den Bescheid erhält, daß die Lösungen ganz genau „eingestellt“ oder „absolut

Oxalsäure) entsprechen nur die unter IV und III angegebenen den Forderungen, die man nach den bekannten gründlichen Untersuchungen von Lunge zu stellen berechtigt ist, und selbst darunter findet sich in der III. Kolumne eine Abweichung, die die zulässigen Grenzen überschreitet. In der II. Kolumne treten sogar zwei derartige Werte auf. Ein ganz besonders unbefriedigendes Bild ergeben die in der I. und V. Kolumne aufgeföhrten Resultate, insofern sich daraus die Regel ergibt, daß die Einstellung dieser Lösungen mit einem 4—5 mal so großen Fehler behaftet ist, als man ihn, ohne besondere Forderungen zu stellen, gelten lassen kann.

Bei den über Oxalsäure mitgeteilten Werten, die, wie die beigefügten Daten erkennen lassen, bis auf eine Ausnahme zu verschiedenen Zeiten durch Titration gegen Barytwasser und gegen Permanganat ermittelt worden sind, treten ganz besonders große Abweichungen auf. Die stärksten Abweichungen finden sich bei den Lösungen unter V und II. Die unter V angeführten sind hier um so bedenklicher, als die Titrationen am gleichen Tage und wenige Wochen nach dem Eintreffen der Lösung, die bis dahin uneröffnet aufbewahrt worden war, ausgeführt worden sind. Im allgemeinen entsprechen die zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Ergebnisse der Erwartung, daß die Lösungen, die in fast allen Fällen erhebliche Trübungen enthielten — Ausnahmen machen in dieser Hinsicht nur die Lösungen der Firmen III und IV — im Laufe der Zeit infolge Zersetzung schwächer werden. Dies kommt besonders deutlich bei den für die Oxalsäurelösung II angegebenen Zahlen, ferner auch bei den Werten für die Lösung I zum Ausdruck. Bei den letzteren und bei den Werten für die Lösung IV findet sich noch die Besonderheit, daß die etwas später mit Permanganat ermittelten Werte für das Äquivalentvolumen niedriger sind, als die mit Barytwasser erhaltenen Zahlen. Dies kann verschiedene Gründe haben. Die Lösung I war ziemlich trübe. Diese Verunreinigungen könnten einen Mehrverbrauch an Permanganat bedingt und demgemäß einen etwas kleineren Wert für das Äquivalentvolumen ergeben haben. Bei der Lösung IV, die völlig blank war, beruht der gegenüber dem azidimetrischen Ergebnis vom 4./4. festgestellte Mehrverbrauch an Permanganat (24./4.) vielleicht auf dem zweifelsfrei festgestellten Vorhandensein eines Konservierungsmittels. Die großen Abweichungen bei Lösung V sind offenbar darauf zurückzuführen, daß diese Lösung in weitgehendem Maße der Zersetzung anheimgefallen war. Es ist in diesem Zusammenhang nur noch darauf hinzuweisen, daß ein Gehalt der Lösung an Kohlendioxyd, der übrigens eine Abweichung im entgegengesetzten Sinne bedingen würde, dadurch ausgeschaltet worden ist, daß bei den Titrationen mit Barytwasser erhitzt worden ist, um das etwa gelöste Kohlendioxyd auszutreiben.

Der Grund für die durchgängig kleinen Abweichungen bei den verschiedenen Jodlösungen, obwohl die Flüchtigkeit des Jodes eher größere Abweichungen erwarten läßt, ist nach meinem Dafürhalten darin zu erblicken, daß die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Endpunktes, wie sie bei den Neutralisationsmethoden auftreten, wegen der leichten und sicheren Erkennung des Umschlags mittels Stärkelösung in der Jodometrie fortfallen, und weiter darin, daß auch die Einstellung über Thiosulfat mit Bichromat nach den eingehenden Untersuchungen von Julius Wagner, G. Lunge und I. M. Kolthoff mit weniger Unsicherheit behaftet ist als in der Azidi- und Alkalimetrie.

Im übrigen möchte ich diesen Teil meiner Darlegungen mit der ausdrücklichen Erklärung beschließen, daß es nach meinem Dafürhalten voreilig und daher nicht zu rechtfertigen wäre, aus diesen Ergebnissen ein abschließendes Urteil über die Leistungen der einzelnen Firmen ableiten zu wollen. Ein Gesetz oder eine Regel

richtig“ seien. Und ich glaube, daß man mir darin zustimmen wird, daß die wohl am meisten gebrauchten Normallösungen für die Azidimetrie und Alkalimetrie vielfach recht weit davon entfernt sind, das zu sein, was nach dem derzeitigen Stand der wissenschaftlichen Chemie erwartet werden kann, und daß daher mit der Gewährleistung des Gehalts der Fixanalfüllungen in den weiter oben angegebenen Grenzen eine erheblich größere Sicherheit erreicht werden würde.

Die zweite Frage, die ich hier aufwerfen möchte, ist die, wie es mit der Einstellung der Säuren und Basen zu halten sei. Von G. Lunge, der sich mit dieser Frage in sehr eingehender Weise beschäftigt hat, ist in der Abhandlung: Zur Frage der Einstellung von Normalsäuren für die Maßanalyse¹⁾ darauf hingewiesen worden, daß bei der Einstellung einer Säure mit Phenolphthalein auf Soda bei Einhaltung einer genau vorgeschriebenen Arbeitsweise gegenüber der Einstellung mit Methyloange ein Unterschied von 0,1% im Titer gefunden wird. Dieser Unterschied läßt sich beim Titrieren mit Phenolphthalein auf farblos sogar noch verkleinern, so weit, daß er in die sonstigen Versuchsfehler fällt. Lunge kommt trotzdem zu dem Schluß, daß es besser sei, die Normallösungen nach der bestehenden Vorschrift mit demselben Indikator einzustellen, mit dem man bei der späteren Verwendung arbeiten will. Seitdem sind zahlreiche Arbeiten erschienen — deren Verfasser hier nicht genannt werden, weil angenommen werden darf, daß sie bekannt sind —, die darauf gerichtet sind, das Wesen der Wirkung der Indikatoren und das Verhalten der einzelnen Indikatoren klarzustellen, und man kann sagen, daß auf diesem Gebiete eigentlich nur noch Fragen von untergeordneter Bedeutung der weiteren Klärung bedürfen. Man ist heute schon imstande, den Einfluß eines Indikators rechnerisch — wenigstens annähernd — zu eliminieren. Aber gerade vom Standpunkt der neueren Erfahrungen auf diesem Gebiet möchte ich gegen die bestehende und von Lunge befürwortete Vorschrift für die Berücksichtigung des Einflusses eines Indikators Stellung nehmen. Es ist zunächst hervorzuheben, daß bei der Einstellung einer Säure unter Verwendung von zwei Indikatoren mit so verschiedener Wasserstoffionenempfindlichkeit wie Methyloange und Phenolphthalein in der Regel viel größere Unterschiede gefunden werden dürfen, als sie von Lunge festgestellt worden sind. Beim Arbeiten mit verdünnteren Lösungen und mit kleineren Mengen wäre dies gar nicht zu umgehen. Es kommt hinzu, daß viele Chemiker lieber mit ausgesprochenen Farbumschlägen arbeiten, als es Lunge getan zu haben scheint. Es ist daher, wenn der Hersteller und der Verbraucher mit dem gleichen Indikator arbeiten, durchaus noch nicht gesagt, daß der Indikatorfehler wirklich eliminiert wird, weil nicht anzunehmen ist, daß beide auf den gleichen Farbtönen titriert werden. Zwar wird, wenn man nur mit einem Unterschied im Farbtönen zu rechnen hat, der dadurch bedingte Fehler schon wesentlich kleiner sein, als wenn man den Indikator gar nicht in Betracht ziehen würde. Aber unter Umständen wird dadurch doch, wie noch gezeigt werden wird, ein beachtenswerter Fehler in das Ergebnis hineingetragen. Weiter wäre man genötigt, für ein und dieselbe Lösung, wenn man sie für Titrationen mit verschiedenen Indikatoren verwenden will, verschiedene Reduktionsfaktoren zu benutzen, womit leicht Anlaß zu Verwechslungen und Irrtümern gegeben sein würde. Vor allem aber ist gar nicht einzusehen, weswegen der Chemiker nicht einen Schritt weitergehen und einen methodischen Fehler eliminieren soll, der sich auf ganz sicherer experimenteller Basis in einfacher Weise be seitigen läßt dadurch, daß man ihn sowohl bei der Einstellung wie auch bei der Verwendung in Anrechnung bringt.

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chemie 18, 131—153 [1905].

Die Arbeitsweise von Lunge, die Normallösungen mit demselben Indikator einzustellen, den man bei den späteren Titrationen verwenden will, kommt auf eine indirekte Beseitigung des Einflusses hinaus, die beiläufig nur dann wirklich erreicht wird, wenn immer unter den ganz gleichen Bedingungen hinsichtlich der Menge der Titrierflüssigkeiten, der Konzentration des Indikators, des Farbtions usw. gearbeitet wird. Ich möchte demgegenüber den Standpunkt zur Geltung bringen, daß es zweckmäßiger ist, den Einfluß des Indikators direkt, und zwar dadurch zu beseitigen, daß man an den Titrationsergebnissen bei der Einstellung sowohl wie bei der Verwendung einer experimentell ermittelte Korrektur für den Indikator anbringt. Es werden damit, ohne daß ein wesentlicher Mehraufwand an Zeit und Arbeit damit verbunden wäre, alle Unsicherheiten über diesen Punkt behoben. Es ist noch besonders darauf hinzuweisen, daß es auf diese Weise leicht möglich ist, den Einfluß des bei der Titration entstehenden Salzes oder auch anderer Salze, die vorhanden sind, auf die Wirkungsweise des Indikators zu beseitigen.

Es versteht sich von selbst, daß diese ganze Frage belanglos ist, wenn es sich um Bestimmungen handelt, bei denen es, wie gar oft, auf ein Mehr oder Weniger nicht ankommt. Für diesen Fall ist aber auch das, was Lunge vertritt, belanglos. Die weiteren Ausführungen beziehen sich daher nur auf den Fall, daß exaktere Bestimmungen auf ein oder einige Zehntel Prozent ausgeführt werden sollen.

Ehe auf die Einzelheiten des Arbeitens mit einer Indikatorkorrektur eingegangen wird, möchte ich einige Begriffe bestimmen, die das Verständnis der weiteren Ausführungen wesentlich erleichtern werden.

Es ist zunächst zu unterscheiden zwischen wahrer und relativer Neutralität. Die wahre Neutralität entspricht dem in reinem Wasser bestehenden Zustand, daß die Konzentrationen des Wasserstoff- und Hydroxylions gleich, und zwar bei Zimmertemperatur nahezu $= 1 \times 10^{-7}$ ist. Der Punkt der wahren Neutralität kann in aller Schärfe durch Verfolgung des Leitvermögens bei portionenweiser Zugabe einer starken Säure zu einer starken Base oder durch elektrometrische Titration²⁾ bis über den Neutralitätspunkt hinaus bestimmt werden. Die Neutralität, die man mit verschiedenen Indikatoren ermittelt, zeigt bekanntlich ziemlich erhebliche Abweichungen. Nach Salm³⁾ erfolgt z. B. der Umschlag mit Phenolphthalein von farblos in rosa in dem Intervall der Wasserstoffionenkonzentration 1×10^{-8} bis 1×10^{-9} und von rosa in rot in dem Konzentrationsintervall 1×10^{-9} bis 1×10^{-10} der Umschlag mit Methylorange von gelb in rot in dem Konzentrationsintervall 1×10^{-5} bis 1×10^{-8} . Damit ist schon gesagt, daß die mit einem dieser Indikatoren ermittelte relative Neutralität nicht mit der wahren Neutralität zusammenfällt, so daß es geboten erscheint, dieser Eigenschaft der Indikatoren dadurch Ausdruck zu geben, daß man von relativer Neutralität gegenüber der wahren Neutralität spricht.

Weiter kommt aber in Betracht, daß es sich, wenn man einmal von dem besonderen Fall der Titration einer starken Säure mit einer starken Base absieht, bei alkali- und azidimetrischen Titrationen weniger darum handelt, die Neutralität zu bestimmen, als vielmehr darum, die Menge Säure oder Base zu ermitteln, die der gegebenen Base oder Säure äquivalent ist. Die Aufgabe, die in einem derartigen Falle vorliegt, ist also, streng genommen, die, den Äquivalenzpunkt zu ermitteln, und die Herstellung der Neutralität ist dabei nur das Mittel zum Zweck. Handelt es sich um den Fall der Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base, so ist, da das Salz streng neutral reagiert, die Aufgabe in diesem Falle damit identisch, die wahre Neutralität herzustellen. Ist dagegen die Säure oder die Base schwach dissoziert oder beide, so daß das bei der Neutralisation entstehende Salz hydrolysiert ist, so liegt, wenn man die vorliegende Säure durch die Menge der zuzusetzenden Base messen will oder umgekehrt, streng genommen, die Aufgabe vor, die Wasserstoffionenkonzentration herzustellen, die in der Lösung des entstehenden Salzes von der Konzentration besteht, wie sie am Ende der Neutralisation vorliegt. Daraus geht hervor, daß durch einen bestimmten Indikator nicht etwa ein ganz bestimmter von Säure und Base unabhängiger Fehler eingeführt wird.

An der Hand der folgenden Figuren sollen die Verhältnisse noch

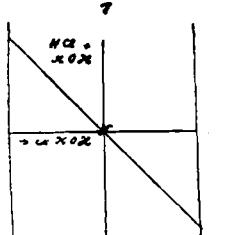


Fig. 1.

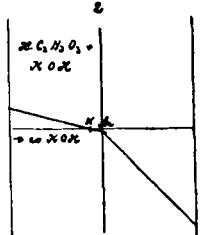


Fig. 2.

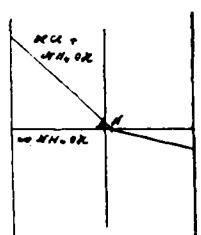


Fig. 3.

deutlicher vor Augen geführt werden. Die Horizontalachse bedeutet

²⁾ Vgl. Erich Müller, „Die elektrometrische Maßanalyse“, 1921.

³⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 57, 471 [1907].

die Neutralitätslinie, oberhalb derselben liegt das saure, darunter das alkalische Gebiet. Auf der Horizontalachse sind von 0 aus die ccm Lauge aufgetragen, die zu der anfänglich gegebenen Säure, deren Menge in jedem Punkte senkrecht abgetragen ist, hinzugegeben werden sind: Im Schnittpunkt der beiden Achsen ist die der Säure äquivalente Menge Base zugesetzt worden. Die Vertikalachse kann daher auch als Äquivalenzlinie bezeichnet werden. Die drei nebeneinanderstehenden schematischen Zeichnungen beziehen sich auf folgende drei Fälle: Die Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base (etwa Salzsäure mit Kalilauge), einer mittelstarken Säure (Essigsäure) mit einer starken Base (Kalilauge) und einer starken Säure (Salzsäure) mit einer mittelstarken Base (Ammoniak).

Im ersten Falle, wenn nach Zugabe der äquivalenten Menge Base der Zustand der wahren Neutralität erreicht ist, fällt der Äquivalenzpunkt (Ae) mit dem Neutralitätspunkt (N) zusammen. Im zweiten Falle schneidet die Neutralisationskurve die Neutralitätslinie vor Erreichung der Äquivalenzlinie und im dritten Falle liegt der Neutralitätspunkt hinter der Äquivalenzlinie. Das heißt es muß im letzteren Falle, um die wahre Neutralität herzustellen, eine etwas größere als der Säure äquivalente Menge Base zugefügt werden. Und weiter ergibt sich aus der Figur, daß die Lösung im Äquivalenzpunkt noch saure Reaktion zeigt, entsprechend der Tatsache, daß eine Lösung von Ammoniumchlorid Lackmuspapier rötet. Es würde also in den Fällen 2 und 3 der Äquivalenzpunkt durch die Schnittpunkte der Neutralisationskurven mit der Äquivalenzlinie entsprechende Wasserstoffionenkonzentration charakterisiert sein. Und wenn wahre Neutralität erreicht ist, würde in dem einen Falle (2) zu wenig, im anderen Falle (3) zu viel Base zugesetzt worden sein.

Der Äquivalenzpunkt kann bekanntlich in allen drei Fällen aus dem Verlauf der Neutralisations-Leitfähigkeitskurve ermittelt werden. Könnte man durch irgendein Mittel die wahre Neutralität erkennen, so würde beim Titrieren auf wahre Neutralität, wie schon ausgeführt wurde, ein bestimmter, durch die Natur und die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe bedingter Fehler begangen werden. Welche Schwierigkeiten hinzutreten, wenn man zur Erkennung der Neutralität Indikatoren benutzt, soll durch das folgende Bild erläutert werden. Es sind dabei auf der senkrechten Achse die negativen Werte der Logarithmen der Wasserstoffionenkonzentrationen (die sog. Wasserstoffionenexponenten, p) aufgetragen, die in den verschiedenen Stadien der Neutralisation, also nach Zugabe bestimmter Mengen Base vorhanden sind, wobei die Menge der hinzugesetzten Base auf der Horizontalachse abgetragen wird. Es ist der einfachste Fall der Neutralisation einer starken Säure (Salzsäure) mit einer starken Base (Kalilauge) gewählt. Um die wachsenden Schwierigkeiten beim Titrieren mit verdünnten Lösungen zu veranschaulichen, sind die Berechnungen für die drei Fälle der Titration $\frac{1}{1}$ norm. Salzsäure mit $\frac{1}{1}$ norm. Kalilauge, $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ norm. Kalilauge und $\frac{1}{100}$ norm. Salzsäure mit $\frac{1}{100}$ norm. Kalilauge durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es ist dabei angenommen, daß von 50 ccm Säure ausgegangen wird.

| ccm Lauge | Verhältnis von Lauge zur Säure in Proz. | Exponenten | | |
|-----------|--|----------------------|-----------------------|------------------------|
| | | $\frac{1}{1}$ -norm. | $\frac{1}{10}$ -norm. | $\frac{1}{100}$ -norm. |
| 25 | 50 | 0,5 | 1,5 | 2,5 |
| 45 | 90 | 1,3 | 2,3 | 3,3 |
| 49,5 | 99 | 2,3 | 3,3 | 4,3 |
| 49,95 | 99,9 | 3,3 | 4,3 | 5,3 |
| 49,995 | 99,99 | 4,3 | 5,3 | 6,3 |
| 50 | 100 | 7 | 7 | 7 |
| 50,005 | 100,01 | 9,7 | 8,7 | 7,7 |
| 50,05 | 100,1 | 10,7 | 9,7 | 8,7 |
| 50,5 | 101 | 11,7 | 10,7 | 9,7 |
| 55 | 110 | • 12,3 | 11,3 | 10,3 |
| 75 | 150 | 18,3 | 12,3 | 11,3 |

Um der damit hergestellten graphischen Darstellung nicht allzu große Dimensionen geben zu müssen und doch den Teil, auf den es ankommt — links und rechts von der Äquivalenzlinie — recht deutlich hervortreten zu lassen, sind der Anfang und das Ende der Kurven durch Punkte angedeutet.

Aus den Kurven kann in Übereinstimmung mit der Erfahrung ohne weiteres abgelesen werden, daß das Umschlagsintervall für Methylorange durchschritten wird, ehe der Äquivalenzpunkt erreicht wird. Je verdünnter die Normallösungen sind, um so größer ist der Anteil Lauge, der an der äquivalenten Menge fehlt, wenn das Umschlagsintervall durchschritten wird, und besonders bei Annahme eines ausgesprochen roten Farbtions würde der durch den Indikator bedingte Fehler eine beträchtliche Größe erreichen. Man kann der graphischen Darstellung entnehmen, daß beim Titrieren auf den dem Wasserstoffionenexponenten 4 entsprechenden Farbtion (den man allerdings für gewöhnlich nicht wählen wird) der Umschlag erfolgt, wenn noch 2 ccm $\frac{1}{100}$ norm. Säure vorhanden sind und ferner, daß ein weiterer Zusatz Lauge nur eine allmähliche Änderung des Farbtions bedingt. Beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ norm. Lösungen ist der Unter-

schied zwischen der der Säure entsprechenden und der tatsächlich verbrauchten Menge Lauge sehr viel kleiner und ebenso befindet man sich in einem Gebiet stärkerer Änderung des Farbtons mit der zuge-

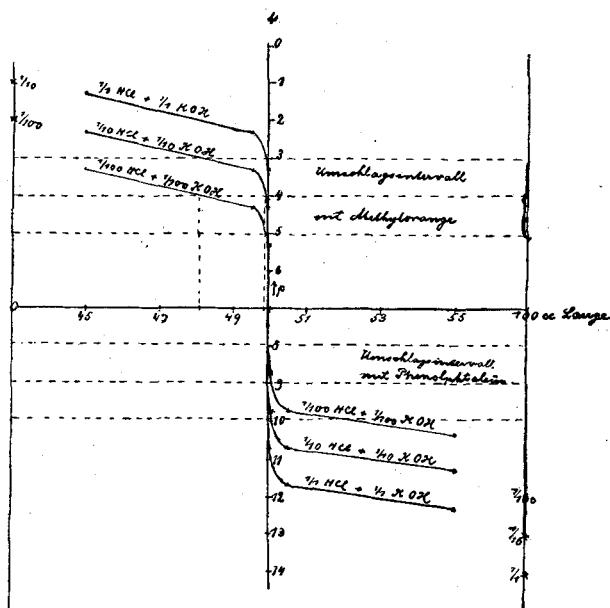


Fig. 4.

setzen Lauge. Bei den $\frac{1}{1}$ norm. Lösungen spielt es kaum eine Rolle, auf welchen Farbton man titriert.

Was hier dargestellt wird, ist jedem Chemiker aus der Erfahrung bekannt. Ich möchte diese Darstellung aber noch dazu benutzen, um daraus abzuleiten, wie man dem durch die Eigenschaften des Indikators und übrigens auch gleich dem durch die Hydrolyse des Salzes bedingten Fehler Rechnung tragen kann. Man braucht nämlich nur zu ermitteln, wieviel Säure man z. B. beim Arbeiten mit Methylorange als Indikator einer Lösung des Salzes, das bei der Titration entsteht, zufügen muß, um einen bestimmten Farbton, auf den man titrieren will, herzustellen. Was man damit macht, ist weiter nichts, als daß man den Abstand der Lage des Punktes der relativen Neutralität vom Äquivalenzpunkt in Kubikzentimetern Säure aufsucht. Die gleiche Menge Säure würde auch bei der Titration einer unbekannten Menge Säure zuviel da sein. Indem man daher diese Menge Säure von der im ganzen verwendeten Säure abzieht, erfährt man das Volumen, welches der verbrauchten Lauge tatsächlich äquivalent ist. Es versteht sich von selbst, daß man dabei das Salz in der gleichen Menge und Konzentration anzuwenden hat, wie es am Ende der Titration vorliegt. Im besonderen ist es nicht gleichgültig, ob man Salze mit einwertigen Anionen starker Säuren oder ein Salz mit einem zweiwertigen Anion, z. B. Sulfation, zugegen hat. Ferner würden auch andere ionenfremde Salze auf den Umschlag von Einfluß sein können. Der Weg, um den Einfluß auch anderer Salze auszuschalten, ist immer der, daß man sich eine Lösung herstellt, die diese Salze in annähernd derselben Menge enthält, wie die zu titrierende Lösung, und daß man die so ermittelte Korrektur in sinngemäßer Weise in Anrechnung bringt.

Es wird ohne weiteres einleuchten, daß man zweckmäßig den Farbton, den man bei Bestimmung der Indikatorkorrektur gewählt hat, als Norm für die späteren Titrationen zugrunde legen wird, und zwar fällt dieser Umstand um so mehr ins Gewicht, je verdünnter die Lösungen sind, mit denen titriert wird. Wenn es auch in den allermeisten Fällen genügen wird, mit Korrekturen zu arbeiten, die man ein für allemal für einen bestimmten Indikator und für ein bestimmtes Salz, d. h. für Titrationen mit bestimmten Titrierflüssigkeiten ermittelt hat, besonders wenn häufig Titrationen auszuführen sind, so daß man den Farbton nicht vergißt, so wird man bei Versuchen, bei denen es auf erhöhte Genauigkeit ankommt, die Indikatorkorrektur besser vor jeder Versuchsreihe neu bestimmen. Wir haben nämlich die Beobachtung gemacht, daß man in dieser Hinsicht dem Gedächtnis und der Fähigkeit, einen ganz bestimmten Farbton herzustellen, nicht zuviel zutrauen darf, und daß auch die Farbe und Intensität des Himmelslichts einen recht wohl merkbaren Einfluß auf die Größe der Korrektur haben⁴⁾.

Für den anderen in die graphische Darstellung mit aufgenommenen Indikator, Phenolphthalein, wären ganz entsprechende Ausführungen zu machen. Es käme in diesem Falle sogar noch der Umstand hinzu, daß Phenolphthalein stark empfindlich gegen Kohlendioxyd ist,

und daß daher Maßnahmen zu treffen sind, um diesen Einfluß auszuschalten oder zu berücksichtigen⁵⁾.

Es soll nun an einigen Beispielen gezeigt werden, von welcher Größenordnung die Indikatorkorrektur in einzelnen Fällen ist und weiter, daß sich mit Berücksichtigung der Indikatorkorrektur tatsächlich richtigere Gehaltsbestimmungen ausführen lassen, und zwar auch unter Umständen, unter denen sonst mit einem bestimmten Indikator nichts anzufangen ist.

In einem Falle handelt es sich um die Bestimmung des Gehalts einer etwa fünfach normalen Schwefelsäure. Es wurden daraus unter Kontrolle der abgemessenen Mengen durch Wägung verschiedene Lösungen bereitet, und deren Gehalt wurde durch Titrieren mit Natriumcarbonatlösungen von bestimmtem Gehalt ermittelt. Es wurde dabei um Ablese- und Nachlauffehler auszuschalten, mit Wägebüretten bearbeitet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und zwar ist unter I die Anzahl der abgeleiteten Äquivalente in einem Liter der etwa fünfach normalen Lösung angegeben, wenn bei Bestimmung der Indikatorkorrektur die Salzlösung mit Kohlendioxyd gesättigt worden war, unter II stehen die Werte, die sich ergeben, wenn bei Bestimmung der Indikatorkorrektur die Städtigung mit Kohlendioxyd unterblieben war und unter III die Werte, die erhalten werden, wenn überhaupt keine Indikatorkorrektur angebracht wird. Neben jedem Wert, der das Mittel aus mehreren Titrationen ist, steht die in Anrechnung gebrachte Indikatorkorrektur. Die Zahlen sind auf drei Dezimalstellen angegeben, weil bis auf Milligramme gewogen wurde.

| | I | II | III |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------|
| Lösung I (ca. $\frac{1}{4}$ norm) | 4,9647 0,023 | 4,9753 0,062 | 4,9588 |
| Lösung II ($\frac{1}{10}$ n.) | 4,9682 0,131 | 4,9827 0,246 | 4,9513 |
| Lösung III (ca. $\frac{1}{8}$ n.) | 4,9632 0,102 | 4,9717 0,167 | 4,9482 |
| Lösung IV (ca. $\frac{1}{2}$ n.) | 4,9650 0,026 | 4,9761 0,069 | 4,9581 |
| Lösung V (ca. $\frac{1}{10}$ n.) | 4,9652 0,124 | 4,9767 0,232 | 4,9521 |
| i. M. | 4,9653 | 4,9765 | 4,9537 |
| mittl. Abweichg.: | 0,0012 | 0,0026 | 0,0038 |

Aus den für die verschiedenen Lösungen angegebenen Mittelwerten ist je ein Gesamtmittel gebildet. Zur Prüfung, welcher von den drei Mittelwerten den Gehalt der verwendeten Schwefelsäure am richtigsten wiedergibt, sind von einigen Lösungen auch Bestimmungen des Sulfatgehalts auf gewichtsanalytischem Wege durchgeführt worden mit dem Ergebnis, daß als Mittel aus vier Bestimmungen die Normalität zu 4,9667 (mittl. Abweichung 0,0031) gefunden wurde. Dieser Wert zeigt gegenüber dem unter I angegebenen Gesamtmittelwert nur eine Abweichung von 0,028 %, während die Abweichung gegen den II. Gesamtmittelwert 0,2% und gegen den III. Gesamtmittelwert 0,26 % beträgt. Es zeigt sich hierbei in Übereinstimmung mit den Wahrnehmungen von F. W. Küster⁶⁾, daß bei Titrationen mit Methylorange — und das gleiche gilt für das hier verwendete Dimethylaminoazobenzol — bei genaueren Titrationen der Einfluß des Kohlendioxyds Rechnung getragen werden muß. Mit Bezug auf den Indikator sei übrigens noch bemerkt, daß natürlich auch dessen Konzentration genau geregelt werden muß. Wir haben in diesem Falle mit einer alkoholischen Lösung gearbeitet, welche 0,1 g in 1000 ccm enthielt, und in jedem Falle 0,5 ccm dieser Lösung verwendet. Ebenso spielt bisweilen die Reinheit des Indikators eine ausschlaggebende Rolle.

Daß bei dieser Arbeitsweise der Einfluß der Verdünnung in weitgehendem Maße ausgeschaltet werden kann, ergibt sich auch aus dem Vergleich der Werte für die mittlere Abweichung.

Daß man in dieser Beziehung noch weiterkommen kann, sollen die folgenden Versuche zeigen. Eine fast genau normale Salzsäure wurde gegen eine etwa $\frac{1}{2}$ norm. Natriumcarbonatlösung titriert. Für die Salzsäure ergab sich, wenn für den Einfluß des Indikators eine Korrektur von 0,033 angebracht wurde, das Äquivalentvolumen zu 0,9977. Der Wert ohne Korrektur ist 0,9990. Aus der Salzsäure wurde durch Verdünnen eine $\frac{1}{10}$ norm. Lösung hergestellt. Aus den Titrationen gegen eine Natriumcarbonatlösung (Äquivalentvolumen 7,911), wobei eine Indikatorkorrektur von der Größe 0,101 angebracht wurde, ergab sich der Wert des Äquivalentvolumens zu 9,981 l, während sich ohne Indikatorkorrektur der Wert 10,028 ergibt. Aus dem Äquivalentvolumen der $\frac{1}{1}$ norm. Säuren und dem Verdünnungsverhältnis, das durch Anwendung ausgewogener Geräte genau festgelegt war, ergibt sich der Wert des Äquivalentvolumens der $\frac{1}{10}$ norm. Lösung zu 9,970. Es besteht somit eine Abweichung des unter Berücksichtigung des Indikatorfehlers ermittelten Wertes gegenüber dem berechneten von 0,11 %, während der ohne Indikatorkorrektur abgeleitete Wert eine Abweichung um 0,58 % zeigt.

Weiter wurde aus der $\frac{1}{1}$ norm. Lösung durch Verdünnen von 10,01 ccm auf 1000,2 ccm eine $\frac{1}{100}$ norm. Salzsäure bereitet, die durch Titration gegen eine $\frac{1}{100}$ norm. Natriumcarbonatlösung eingestellt wurde. Aus den Messungen, wobei unter Titration auf einen be-

⁴⁾ Besonders geeignet zur Herstellung eines bestimmten Farbtons sind nach dem Vorschlage von J. M. Kolthoff (Pharmaz. Weekbl. 1922, S. 104—118) Mischungen von Lösungen farbiger Salze. Wir verwenden, worüber später ausführlicher berichtet werden wird, beim Titrieren mit Dimethylaminoazobenzol Mischungen von Kobaltammoniumsulfat und Kaliumbichromat.

⁵⁾ Bei genaueren Titrationen und wenn mit Natriumcarbonat als Base gearbeitet wird, ist übrigens auch bei Verwendung von Dimethylaminoazobenzol als Indikator dem Einfluß der Kohlensäure Rechnung zu tragen, worüber ebenfalls später noch eingehendere Mitteilungen folgen werden.

⁶⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 134 [1897].

stimmten Farbton eine recht befriedigende Übereinstimmung erzielt wurde, ergab sich das Äquivalentvolumen zu 99,92 l. Die Indikatorkorrektur betrug in diesem Falle 0,99 ccm. Ohne Indikatorkorrektur ergibt sich das Äquivalentvolumen zu 102,09. Dieser Wert weicht somit von dem mit Indikatorkorrektur ermittelten Wert um 2,17 % ab. In diesem Falle herrscht bezüglich der Größe der Indikatorkorrektur eine gewisse Unsicherheit; denn sie hängt davon ab, ob und wie lange in die Natriumchloridlösung Kohlendioxyd eingeleitet wird. Der angenommene Wert dürfte, wie durch besondere Versuche festgestellt worden ist, den vorliegenden Umständen ziemlich nahe entsprechen. Vergleicht man den so ermittelten Wert des Äquivalentvolumens der $\frac{1}{100}$ norm. Lösung mit dem unter Berücksichtigung des Verdünnungsverhältnisses berechneten Äquivalentvolumen (99,67), so ergibt sich ein Unterschied von 0,25 %. Dieses Ergebnis kann in Anbetracht der Schwierigkeiten beim Arbeiten mit $\frac{1}{100}$ norm. Lösungen als durchaus befriedigend angesehen werden. Die Abweichung des ohne Berücksichtigung des Indikatorfehlers berechneten Wertes gegenüber dem theoretischen Wert ist dagegen achtmal so groß.

Es liegt nahe, gegen das Arbeiten mit einer Indikatorkorrektur den Einwand zu machen, daß es zu umständlich und zu schwierig

Bleichen früher, jetzt und in der Zukunft.

Von G. BRAAM, Hamburg.

Vorgelesen auf der Hauptversammlung in Hamburg in der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen.

(Eingeg. 14.7. 1922.)

Die älteste Methode des Bleichen ist die auf dem Rasen, wobei die Sonnenstrahlen und der Sauerstoff aus der Luft den Bleichprozeß vollziehen. Diese Methode wurde ausschließlich bis ins 18. Jahrhundert angewandt, und da die Neuanfertigung von Wäschestücken und der Verbrauch derselben verhältnismäßig klein waren, kam man mit diesem Verfahren sehr gut aus, und es gilt bis jetzt als das beste. Es erforderte aber viel Zeit, Platz und Arbeitskraft. Diese Methode wird jetzt noch vereinzelt auf dem Lande angewandt, wo man noch über Rasen verfügt.

Die Zunahme der Bevölkerung und der entsprechend vermehrte Verbrauch an Wäsche waren die Ursache, daß die chemische Wissenschaft sich mit dem Bleichprozeß zu beschäftigen anfing. Eine kurze Zeit versuchte man mit schwefeliger Säure auszukommen, doch wurde diese nach der Entdeckung des Chlors im Jahre 1774 verdrängt. Da

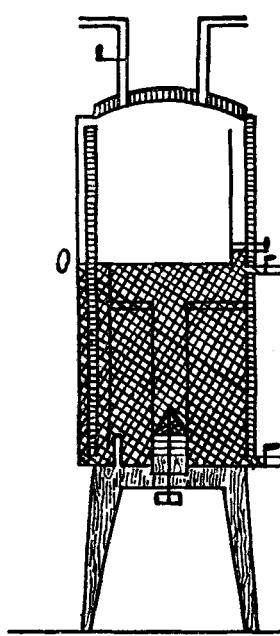


Fig. 1.

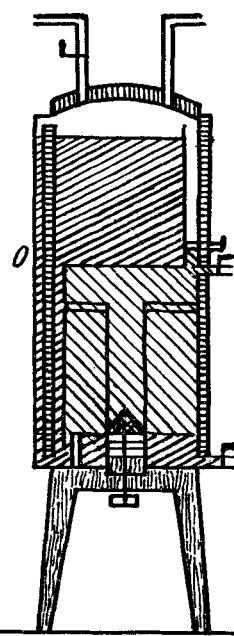


Fig. 2.

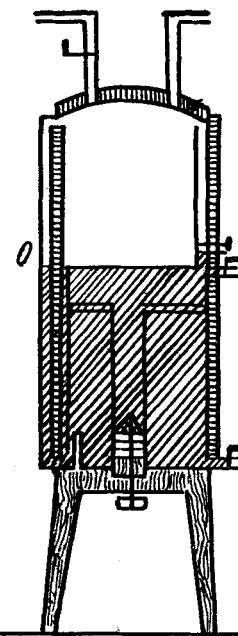


Fig. 3.

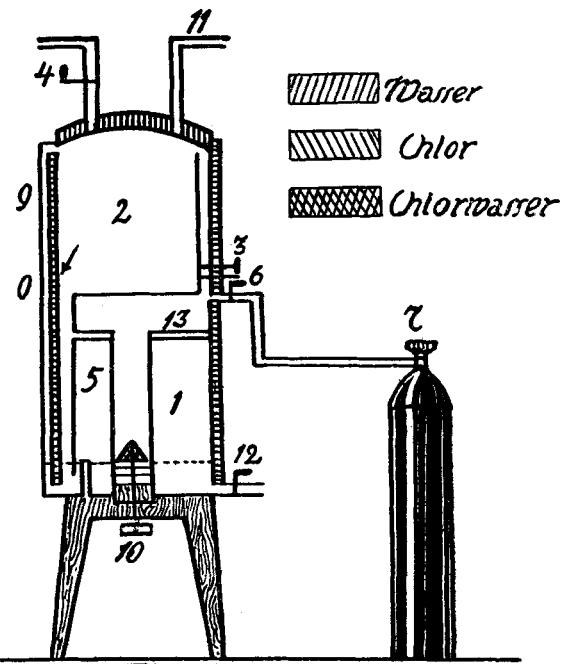


Fig. 4.

sei, als daß es von nicht wissenschaftlich geschultem Personal ausgeführt werden könnte. Demgegenüber mag hervorgehoben werden, daß es, wie schon gesagt wurde, nicht notwendig ist, die Indikatorkorrektur jedesmal neu zu bestimmen. Das wäre nur der Fall bei Titrationen, die mit ganz besonderer Genauigkeit — auf ein bis zwei Zehntel Prozent — ausgeführt werden müssen. Die Ansicht, daß die Arbeitsweise zu schwierig sei, findet wohl hauptsächlich in einem übertriebenen Hang am Bestehenden ihre Stütze. Es wird nach meinem Dafürhalten denen, die maßanalytische Bestimmungen auszuführen oder zu beaufsichtigen haben, gewiß nicht schädlich sein, wenn sie genötigt sind, diese Arbeitsweise und die ihr zugrundeliegende Auffassung sich zu eignen zu machen.

Ich beschränke mich hier darauf, die Arbeitsweise mit einer Indikatorkorrektur lediglich für die Neutralisationsmethoden zu behandeln. Der Grund liegt sehr nahe. Daß die im 1. Teil meines Vortrages behandelten Abweichungen gerade bei den Säuren und Basen, die mit Ursubstanzen unter Anwendung von Indikatoren eingestellt werden müssen, so groß sind, hat nach meinem Dafürhalten den Grund, daß bei diesen Titrationen am ehesten unbewußt methodische Fehler begangen werden, was auf mangelnder Beherrschung der theoretischen Grundlagen beruhen dürfte. Ich glaube, gezeigt zu haben, daß die bestehenden Schwierigkeiten leicht beseitigt werden können. Auf dem Gebiet der Oxydometrie und der Jodometrie sind die methodischen Titrierfehler, die mit der Erkennung des Endpunktes der Titrationen in Beziehung stehen, erheblich kleiner. Über diese Fragen und besonders über die Ermittlung der Korrekturen, die bei den fällungsanalytischen Methoden anzubringen sind, wird in einiger Zeit nach Abschluß der bereits begonnenen Arbeiten eine eingehende Mitteilung erfolgen.

Ich möchte diese Mitteilung nicht abschließen, ohne meinen Mitarbeitern, den Herren Adolf Richter und Karl Otto Schmitt und meiner Assistentin, Fräulein Margarete Raunert, für ihre ausgezeichnete Mitwirkung an den besprochenen Versuchen auch öffentlich meinen Dank auszusprechen. [A. 194.]

dieses gasförmige Chlor ohne weiteres nicht zum Bleichen zu gebrauchen war, suchten die Chemiker nach einem Mittel, es in leicht abspaltbarer Form zu binden. Bertholet war es, welcher die erste Bleichflüssigkeit herstellte, indem er Chlor in Kalilauge leitete, während Tenant im Jahre 1798 Kalkbrei dazu verwandte. Ein Jahr später stellte Tenant fest, daß auch Kalkhydrat Chlorgas absorbiert, wodurch die Chlorkalkindustrie entstand.

Obgleich Chlorkalklösungen gute Bleichresultate aufweisen, mußte man bald feststellen, daß Chlorkalk unter Umständen die Faser stark angreift, und zwar nicht so sehr durch das Chlor als durch den Kalk. Deshalb mußte man Vorkehrungen treffen, die Chlorkalklösungen besser zu filtrieren. Trotz größerer Filteranlagen erreichte man aber nicht, daß alle Kalkteile zurückblieben, so daß hiermit das Übel nicht behoben war. Ferner ist zu erwähnen, daß bei der Bereitung von Chlorkalklösungen nur ein Teil des Chlors zur Geltung kommt. Welche Mengen Kalk und wieviel Arbeitskraft, Emballage und Transportmaterial werden benötigt zur Herstellung von Chlorkalk? Welche Schwierigkeiten bietet der Kalk als Abfallprodukt den Bleichereien? Manchmal wissen diese gar nicht wohin damit und werfen den Kalk einfach in die in der Umgebung befindlichen Kanäle, welche den Tieren als Trinkwasser dienen sollen.

Aus dem Vorstehenden wird es klar, daß man danach streben mußte, ein Bleichwasser, unabhängig vom Kalk, herzustellen. Daher die elektrolytischen Einrichtungen, die den Bleichereien zum Selbstherstellen von Bleichwasser angeboten wurden. Auch diese Einrichtungen, die sehr kostbar in der Anschaffung und im Betriebe sind, befriedigten nicht vollkommen. Wenn sie von Arbeitern bedient werden müssen, kommen oft Betriebsstörungen vor. Nach Prüfung des Bleichwassers stellt sich dann heraus, daß dasselbe keine Bleichkraft besitzt, sondern nur Salzwasser ist.

Als während des Krieges überhaupt keine richtigen Bleichmittel zu erhalten waren, behelften sich die größeren Betriebe dadurch, daß sie selbst aus Braunstein und Salzsäure Chlorgas herstellten. Dieses wurde in eine schwache Lösung von Natronlauge geleitet, wodurch das alte Eau de Javelle entstand. Obgleich die Herstellung von diesem