Irrtümer bei Alkalimessungen, hervorgerufen durch einen Kohlen- säuregehalt des destillierten Wassers.

Von

Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

In einem Aufsatz von F. Lehmann und G. Wolff über das Methylrot, der vor kurzem im Archiv der Pharmazie veröffentlicht wurde¹⁾, finde ich einen sowohl für die Theorie wie für die Praxis der Alkali- und Säuremessung verhängnisvollen Irrtum, der sich auf eine ältere Arbeit von Scholtz²⁾ gründet und auch schon in dem Buch von Fr. Glaser³⁾ über die Indikatoren seinen Einfluss zeigte. Ich ergreife daher diesen Anlass, um den Gegenstand näher zu besprechen.

Scholtz behauptete auf Grund seiner, zur grösseren Bequemlichkeit unten wörtlich wiedergegebenen Versuche mit $\frac{n}{100}$ HCl und $\frac{n}{100}$ NaOH, dass zwischen den Neutralpunkten verschiedener Endanzeiger sehr grosse Unterschiede beständen, und dass es auch bei einem und demselben Endanzeiger nicht gleichgültig sei, ob man von alkalisch zu sauer oder von sauer zu alkalisch titriert, oder richtiger gesagt, ob man sich dem Neutralpunkt von der alkalischen oder von der sauren Seite nähert. Die Zusammenfassung seiner Versuche lautet wie folgt:

Tafel 1, nach Scholtz.

«Für je 10 ccm $\frac{n}{100}$ NaOH wurden zur Erzielung des Farbumschlages von der $\frac{n}{100}$ HCl verbraucht bei Anwendung von

Phenolphthalein	Lackmus	Rosolsäure	p-Nitrophenol	Jodeosin	Methylorange
9,65 ccm	9,8 ccm	9,85 ccm	10,0 ccm	9,8 ccm	10,7 ccm
9,7 "	9,85 "	9,85 "	10,0 "	9,8 "	10,7 "
9,7 "	9,85 "	9,9 "	10,0 "	9,8 "	10,7 "

¹⁾ Arch. der Pharm. **255**, 117 (1917).

²⁾ Arch. der Pharm. **242**, 575 (1904); diese Ztschrft. **45**, 772 (1906).

³⁾ „Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie“, 1901, S. 14. Vergl. auch diese Ztschrft. **41**, 36 (1902).

«Wenn umgekehrt gemessen wird, so beträgt der Verbrauch für je 10 ccm $\frac{n}{100}$ HCl bei Benutzung von

Phenolphthalein	Lackmus	Rosolsäure	p-Nitrophenol	Jodeosin	Methylorange
10,05 ccm	9,9 ccm	9,9 ccm	9,9 ccm	9,7 ccm	9,2 ccm
10,1 „	9,9 „	9,95 „	9,9 „	9,65 „	9,3 „
10,1 „	9,95 „	9,9 „	9,9 „	9,7 „	9,3 „

Scholtz knüpfte an diese Ergebnisse eine Reihe von theoretischen Betrachtungen, die ich jedoch erst weiter unten anführen möchte; hier sei zunächst nur seine Schlussfolgerung erwähnt, «dass auch bei der Titration der stärksten Säuren mit den stärksten Basen und umgekehrt weder die Wahl des Indikators noch die Richtung, in welcher die Titration erfolgt, ohne Einfluss auf das Ergebnis ist» usw.

Aus dieser Fassung des Ergebnisses haben nun Lehmann und Wolff bezüglich des Methylorange den Schluss gezogen (a. a. O. S. 117), «dass der Unterschied in den Resultaten, je nachdem man in der einen oder anderen Richtung titriert, 1,4 ccm beträgt.» Dieser Schluss enthält einen Irrtum, den man sofort erkennt, wenn man bedenkt, dass die beiden Versuchsreihen von Scholtz gar nicht ohne weiteres zur Beantwortung der von ihm aufgeworfenen Frage geeignet sind. Scholtz hat nämlich in der einen Reihe 10 ccm Lauge mit Säure, in der anderen dagegen 10 ccm Säure mit Lauge gemessen; die Grundlagen der beiden Reihen sind mithin verschieden und die Zahlen in dem von Scholtz beabsichtigten Sinne überhaupt nicht vergleichbar. Sie wären es nur dann, wenn in der zweiten Reihe für jeden der Endanzeiger von so viel Kubikzentimetern Säure ausgegangen wäre, wie in der ersten für die Messung von 10 ccm Lauge erforderlich waren. Unter diesen Umständen müsste man wieder stets zu einem Verbrauch von genau 10 ccm Lauge kommen, wenn kein Unterschied in der Richtung der Messung wäre. In Wirklichkeit findet man jedoch einen gewissen Unterschied, der, wie Scholtz an sich richtig folgert, mit der Natur des Endanzeigers zusammenhängt: nur sind die Unterschiede für die einzelnen Endanzeiger eben ganz andere, wenn man in der angegebenen richtigen Weise verfährt oder rechnet. Es ergibt sich nämlich, dass nach Scholtz' Versuchen 10 ccm $\frac{n}{100}$ NaOH folgenden Mengen $\frac{n}{100}$ HCl entsprechen:

	Phenol- phtalein	Lackmus	Rosol- säure	p-Nitro- phenol	Jodeosin	Methyl- orange
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
a) wenn die Lauge mit Säure gemessen wird	9,68	9,83	9,87	10,00	9,80	10,70
b) wenn die Säure mit Lauge gemessen wird	9,92	10,08	10,08	10,10	10,33	10,79
Der Unterschied be- trägt also	0,24	0,25	0,21	0,10	0,53	0,09

In Wirklichkeit ist also das Methylorange, im Gegensatz zu der erwähnten falschen Deutung der Scholtzschen Versuche, derjenige Endanzeiger, der am wenigsten Unterschied je nach der Richtung der Messung liefert. Wie dies zusammenhängt, und durch welchen Umstand bei den säureempfindlichen Endanzeigern hier noch eine Täuschung untergelaufen ist, möchte ich später auseinandersetzen. Es liegt mir zunächst daran, einem Missverständnis vorzubeugen, das sich leicht störend einschleichen kann. Jeder erfahrene Chemiker weiss, dass Methylorange eine recht bedeutende «Breite des Farbenüberganges» aufweist, und zwar vielleicht die grösste von allen seitens Scholtz herangezogenen Endanzeigern. Die gelbe Farbe der alkalischen Lösung geht bei vorsichtigem Zusatz von Säure zunächst in die durch die Lunge'schen Versuche bekannt gewordene Neutralfarbe, das Braun, über, und erst bei weiterem Zusatz stellt sich das Rot der sauren Lösung ein. Noch allmählicher verläuft die Farbenabstufung, wenn man von sauer zu alkalisch übergeht. Schon erheblich früher, als das neutrale Braun eintritt, beobachtet man ein Abblässen und Fahlwerden der Rötung, und es mag sein, dass Glaser (a. a. O. S. 32) gerade wegen dieses Umstandes auch bei Methylorange vorzieht, in der Richtung von sauer zu alkalisch zu arbeiten — denn die Abschwächung der Farbe dient dabei als «Warnung» — während allerdings wohl die meisten Chemiker darin eher ein Hindernis als eine Hilfe erblicken, weil der Übergang gewissermassen undeutlicher, weniger schroff ausfällt. Jedenfalls möchte ich hervorheben, dass diese Eigenschaft des Methylorange bei den Versuchen von Scholtz, wie ich als selbstverständlich voraussetzen muss, dadurch unschädlich gemacht worden

ist, dass bei beiden Richtungen der Messung auf genau dieselbe Endfärbung titriert wurde. Wäre dies nämlich nicht geschehen, so hätten die Versuche für die Entscheidung der von Scholtz aufgeworfenen Frage überhaupt keinen Wert; denn mit verschiedenen Endfärbungen kann man bei Hundertstel-Normallösungen natürlich sehr bedeutende Unterschiede finden. Die oben nachgewiesene Übereinstimmung der Befunde in beiden Richtungen bis auf 0,09 *ccm* für 10 *ccm* dient mir aber auch gerade als Bestätigung dafür, dass der Umstand bei dem Methylorange berücksichtigt ist, also ein Missverständnis in dieser Hinsicht ausgeschlossen erscheint.

Die ganze Tafel von Scholtz ist aber nicht bloss von Lehmann und Wolff, sondern auch von anderen missverstanden worden. So hat Beckurts, nach S. 76 seines mustergültigen Werkes: «Die Methoden der Mafsanalyse» zu urteilen, die Zusammenstellung der Versuchszahlen offenbar so aufgefasst, wie sie eigentlich hätte sein müssen, wie sie aber in Wirklichkeit eben nicht ist. Denn in seinem Buch steht vor beiden Versuchsreihen die (im zweiten Fall allerdings nicht in den Satzbau passende) Bemerkung: «nach Zusatz von *ccm* $\frac{n}{100}$ HCl», während es nach der Scholtz'schen Tafel bei der zweiten Reihe zweifellos « $\frac{n}{100}$ NaOH» heissen muss. Ferner hat Thiel in seinem Buch: «Der Stand der Indikatorenfrage»¹⁾, S. 310, die beiden Reihen von Scholtz verwechselt, indem er den Verbrauch von Lauge als Säureverbrauch und umgekehrt angibt. Über diesen Zahlen schwebt also geradezu ein Unstern. Man sollte kaum für möglich halten, dass eine so einfache Sache derartig verwirrt werden könnte. Es nimmt sich angesichts dieser Verdrehungen und Umkehrungen recht eigentümlich aus, dass alle die, welche die Scholtz'schen Ergebnisse anführen, zu den gleichen Schlüssen in Beziehung auf die Natur und die durch diese begründeten Eigentümlichkeiten, also die sogenannte theoretische Grundlage der Endanzeiger kommen.

Bei näherer Betrachtung der (zwecks richtiger Vergleichung umgerechneten) Ergebnisse von Scholtz wird jedem, der sich mit genauen Messungen mittels Phenolphthaleins und Methylorange beschäftigt hat, der überaus grosse Unterschied zwischen den Neutralpunkten dieser beiden Endanzeiger auffallen. Die Gegenüberstellung ergibt nämlich:

¹⁾ 1911, Band XVI, Heft 8—10 der von Prof. Ahrens herausgegebenen „Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge“.

	10 ccm $\frac{n}{100}$ NaOH entsprechen	
	mit Phenolphtalein	mit Methylorange
a) wenn die Lauge mit Säure gemessen wird	9,68 ccm	10,70 ccm $\frac{n}{100}$ HCl
b) wenn die Säure mit Lauge gemessen wird	9,92 „	10,79 „ „

Der Unterschied beträgt im ersten Fall 1,02 ccm, im zweiten 0,87 ccm auf 10 ccm, mithin 10, bezw. 9 $\frac{0}{100}$.

Ähnliche Ergebnisse hat auch früher schon Glaser¹⁾ veröffentlicht und zwar in folgender Form:

«Die Differenzen zwischen den einzelnen Indikatoren werden um so stärker, je grösser das Flüssigkeitsquantum ist, in welchem die zu titrierende Säure verteilt ist, oder je schwächer die Normalflüssigkeit ist, mit welcher wir titrieren.»

«Geben wir 10 ccm $\frac{n}{100}$ H₂SO₄ zu 50 ccm destillierten Wassers und titrieren mit $\frac{n}{100}$ NaOH, so finden wir folgende Zahlen:

Tafel 2, nach Glaser.

Indikator	ccm 0,01 n-Schwefelsäure	ccm 0,01 n-Natronlauge
	entsprechen	
Methylorange	10	9,55
Kongorot	10	9,75
Lackmoid	10	9,90
Lackmus	10	10,30
Phenolphtalein	10	10,70

«Der Umschlag der Indikatoren wird übrigens bei solch starken Verdünnungen derartig unscharf, dass wir überhaupt auf eine genaue Titrierung verzichten müssen»

Hier tritt also ein Unterschied von 1,15 ccm auf 10 ccm = 11,5 $\frac{0}{100}$ zwischen Methylorange und Phenolphtalein hervor.

Trotz der Übereinstimmung zwischen Glaser und Scholtz, und obwohl deren Zahlen meines Wissens bis auf den heutigen Tag, also in anderthalb Jahrzehnten, keinerlei Widerspruch in der Literatur gefunden haben, erkläre ich die Versuche für irreführend und

¹⁾ „Indikatoren“ usw. (1901), S. 14.

die Ergebnisse für falsch. Mein Verdacht regte sich zunächst auf Grund der Erfahrungen, die ich früher in der Zuckerindustrie mit sehr stark verdünnten Laugen und Säuren $\left(\frac{n}{28} \text{ und } \frac{n}{280}\right)$ zu sammeln Gelegenheit hatte. Wenn man diese Flüssigkeiten aus genau miteinander übereinstimmenden Normal- oder Zehntelnormallaugen und -säuren herstellt, wie es üblich ist, so müssten sich dennoch starke Verschiebungen des gegenseitigen Wirkungswertes zeigen, wenn die Beobachtungen von Glaser und Scholtz richtig wären. Sie treten aber nur in ganz geringem Umfang ein, wofern man die Verdünnung mit frisch ausgekochtem und unter Abschluss der Luft erkaltetem Wasser vornimmt; sie steigern sich, wenn das Wasser nach dem Auskochen wieder offen an der Luft gestanden hat, und erreichen sehr bedeutende Grösse, wenn man destilliertes Wasser verwendet, welches freie Kohlensäure in erheblicherer Menge enthält.

Der Grund für die stärkeren Abweichungen zwischen den Einstellungen mit Phenolphthalein einerseits und mit Methylorange andererseits liegt bei den Glaser'schen und Scholtz'schen Versuchen wahrscheinlich ebenfalls darin, dass kohlensäurehaltiges Wasser zur Herstellung, bzw. Verdünnung der Laugen und Säuren diene. Die Herren Verfasser werden vielleicht auf dem Standpunkt stehen, dass dies nicht zuträfe, weil die Laugen vor ihrer Verwendung von Kohlensäure befreit wurden. Wenn dies aber auch der Fall ist, so bringt doch das Verdünnungswasser wieder Kohlensäure hinein, falls man es nicht vorher auskocht. Wie geringe Mengen Kohlensäure bei Hundertstelnormallösungen genügen, um erhebliche Unterschiede zu erzeugen, mag die folgende Berechnung zeigen.

Kohlensäure ist für die Messung mit Phenolphthalein einwertig, weil der Neutralpunkt schon bei ihrer Überführung in Bikarbonat erreicht wird. Mithin stellt ein Gehalt von 44 mg CO₂ im Liter Wasser (wie solcher häufig bei dem käuflichen Destillat vorkommt) eine Tausendstelnormallösung von Kohlensäure dar. Arbeitet man also mit einer auf Methylorange eingestellten Hundertstelnormallauge oder -säure, die diese Menge Kohlensäure enthält, so weichen die Ergebnisse mit Phenolphthalein um 10% ab — die Lauge erscheint schwächer, die Säure stärker — da 10 ccm Tausendstellösung = 1 ccm Hundertstellösung sind, mithin statt 10 ccm Lauge 11 ccm, bzw. statt 10 ccm Säure 9 ccm verbraucht werden. Sind nun gar beide Flüssigkeiten mit

Kohlensäurehaltigem Wasser hergestellt, so braucht dieses offenbar nur die Hälfte, also 22 mg CO₂ im Liter zu enthalten, um die gleiche Abweichung hervorzurufen. Denn es liegt auf der Hand, dass es gleichgültig ist, ob sich die Kohlensäure in der Lauge oder in der Säure befindet. Bisher habe ich mich allerdings vergeblich bemüht, in Abhandlungen oder Lehrbüchern einen Hinweis aufzufinden, dass man nicht bloss — wie üblich — die Lauge, sondern auch die verdünnte Säure von Kohlensäure frei zu halten hat. So selbstverständlich dies erscheint, so wenig wird es offenbar im allgemeinen beachtet, und dieser Umstand hat ohne Zweifel schon zu mannigfachen Irrtümern Anlass gegeben.¹⁾

Dass Glaser mit kohlensäurehaltigem destilliertem Wasser zu arbeiten pflegte, geht aus verschiedenen Stellen seines genannten Buches deutlich hervor. So findet er (S. 13) selbst bei der Messung von 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Säure, die mit 50 ccm Wasser verdünnt wurden, einen Unterschied von 0,2 ccm (= 2 %) zwischen Methylorange und Phenolphthalein, was bei kohlensäurefreiem Wasser vollkommen ausgeschlossen erscheint. Ferner ist auf Seite 14 angegeben, man müsse auf 500 ccm Wasser 0,5 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH zusetzen, um mit Phenolphthalein eine deutliche Rotfärbung zu erzeugen. Bei kohlensäurefreiem Wasser genügt nach meiner Erfahrung schon die Zugabe von 0,1 ccm, um eine bleibende Rötung hervorzurufen. In dieser Zeitschrift 38, 277 (1899) führt Glaser

¹⁾ Ich vermute z. B., dass sich daraus auch der Aberglaube erklären lässt, Oxalsäure verwittere schon bei Zimmerwärme: in Wirklichkeit tut sie es selbst bei 30° in Hunderten von Stunden noch nicht. Da die Normallösungen dieser Säure durch Abwägung der Kristalle hergestellt werden — was bei allen anderen gebräuchlichen Normalsäuren nicht ausführbar ist — und die Messungen bisher nur mit kohlensäureempfindlichen Anzeigern (Lackmus und Phenolphthalein) geschahen, so erklärt sich leicht, warum man gerade bei der Oxalsäure zu dem Irrtum kommen konnte: die im Wasser enthaltene Kohlensäure erhöhte den Wirkungswert der abgewogenen Menge! Einen Nachweis dafür, dass die Verwitterung der Kristalle wirklich eintritt, habe ich nirgends auffinden können. R. Fresenius (Quantit. Analyse, 6. Aufl., I, S. 132) behauptet, dass „Oxalsäure schon bei 20° in trockener Luft Neigung zur Verwitterung hat;“ Fr. Mohr dagegen (Titrimethode 1855, I, S. 36) schreibt, sie ist „luftbeständig“, „im trockenen Zustande unveränderlich“ und „verwittert nicht“. Ich möchte hier auf meine eingehenden Untersuchungen über die Oxalsäure als Urmaß (diese Ztschrft. 55, 23, 321 [1916]; Chem. Ztg. 1917, S. 189 hinweisen, durch welche ihre Zuverlässigkeit erwiesen wurde.

als Stütze für seine Behauptung, dass die von ihm beobachteten starken Unterschiede lediglich von der Selbstzersetzung des Wassers und nicht von dem Kohlensäuregehalt der Luft veranlasst werden, drei Versuche an, deren Ergebnis sich vollkommen mit der Annahme verträgt, die im Wasser gelöste Kohlensäure sei der Grund der Erscheinungen. Auf diese allgemein bekannte Verunreinigung des destillierten Wassers nimmt Glaser überhaupt keine Rücksicht, sondern erklärt ohne jeden angeführten Versuch, dass «ein geringer Gehalt der Titrierlauge an Kohlensäure, bezw. Karbonaten auf die Titrierungen keinen störenden Einfluss ausübt (a. a. O. S. 277 und 304). Auf den Gedanken, dass auch die Titriersäure Kohlensäure enthalten kann, ist Glaser wohl überhaupt nicht gekommen.

Besonders auffallend sind ferner in Glasers Buch folgende Angaben (S. 83): «Lackmustinktur, auf violette Neutralfarbe eingestellt, färbt destilliertes Wasser momentan violett, dann geht die Farbe schnell in rot über», sowie (S. 15) «bei Lackmus finden wir in dem oben angeführten Beispiel» (siehe die Tafel!) «schon bei Zugabe von 9,5 $\text{ccm}/_{100}$ NaOH eine deutliche Blaufärbung, die einige Sekunden anhält; dann schwindet sie wieder, um in violett überzugehen. Jedesmal bei neuer Zugabe von Lauge tritt anfangs Blaufärbung auf, um dann wieder schnell in das Übergangsviolett umzuschlagen. Erst bei 10,3 ccm hält die blaue Farbe etwas länger an.» Alle diese Beobachtungen treffen nur bei kohlensäurehaltigem Wasser (wie überhaupt bei Flüssigkeiten, die sehr schwache Säuren enthalten) zu; reines destilliertes Wasser färbt sich mit neutralem Lackmus zwiefelfarben und bewahrt diese Farbe bei Abschluss von der Luft unverändert.

Man erkennt aus den angeführten Beispielen, denen noch zahlreiche aus anderen Abhandlungen und Büchern zugefügt werden können, welche Verwirrung die Nichtbeachtung des Kohlensäuregehaltes im destillierten Wasser anzurichten vermag¹⁾. Ich wurde bei Anschaffung

¹⁾ Als Beispiel eines besonders folgenschweren Irrtums möchte ich hier nur noch die Ansicht anführen, dass die wässerigen Auflösungen der kohlensauren Erdalkalien Phenolphthalein nicht röten. Hierauf habe ich schon früher („Dtsch. Zuckerindustrie“ 1906, S. 1412) hingewiesen; es vergeht fast kein Jahr, in dem nicht eine Abhandlung erscheint, in der Fehlschlüsse auf Grund dieses Irrtums vorkommen. Schon ein geringer Gehalt des Wassers an Kohlensäure verhindert die Rötung des Anzeigers durch Kalziumkarbonat, Baryumkarbonat usw.

des Glaser'schen Buches im Jahre 1903 hierauf aufmerksam und stellte einige Versuche mit $n_{/100}$ HCl und $n_{/100}$ Natronlauge an, und zwar unter Benutzung des «Leitfähigkeitswassers» von Kahlbaum, also eines möglichst reinen destillierten Wassers.

Am 22. August wurden der ganz gefüllten grossen Korbflasche, in welcher das Wasser frisch geliefert war, 100 *ccm* entnommen und mit 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1:100) versetzt. Mit dem ersten Tropfen $n_{/10}$ NaOH entstand eine kräftige bleibende Rötung, das Wasser enthielt also keine bestimmbar Menge Kohlensäure. Am 15. November, also nach etwa 3 Monaten, während welcher Zeit die Korbflasche gut verstopft gestanden hatte, aber mittels Hebers etwa $\frac{1}{3}$ ihres Inhalts herausgenommen war, verbrauchten 100 *ccm* jedoch 2 Tropfen $n_{/10}$ NaOH, ohne dass eine Rötung verblieb, erst der dritte Tropfen erzeugte dieselbe bleibende Färbung, wie ursprünglich der erste. Ähnlich verhielten sich 400 *ccm* desselben Wassers, die inzwischen in einer fast gefüllten Flasche mit schlecht schliessendem Glasstopfen aufbewahrt worden waren: sie verbrauchten 8 Tropfen $n_{/10}$ NaOH bis zur dauernden schwachen Rötung. Die Phenolphthaleinlösung war auch in grösseren Mengen (25 Tropfen) völlig neutral. 20 Tropfen der Natronlauge entsprachen 0,72 *ccm*, folglich entsprachen 100 *ccm* Wasser 0,072 *ccm* $n_{/10}$, oder 0,72 *ccm* $n_{/100}$ -Lösung. Mittels dieses Wassers wurden nun durch Verdünnung von n-HCl und etwa n-NaOH je 250 *ccm* der $n_{/100}$ -Lösungen hergestellt. Diese Lösungen waren also sicher nicht frei von Kohlensäure, vielmehr war das destillierte Wasser durch die lange Berührung mit der Luft dem Teildruck der in ihr enthaltenen Kohlensäure entsprechend gesättigt. Ich führe trotzdem die Ergebnisse hier an, um zu zeigen, wie selbst das mit der Luft im Gleichgewicht befindliche destillierte Wasser (und ausserdem eine an sich nicht ganz kohlenstofffreie n-Natronlauge) viel geringere Unterschiede zwischen Phenolphthalein und Methylorange liefern, als Glaser und Scholtz gefunden haben.

Tafel 3, nach Bruhns.

Je 10,00 *ccm* eines etwa $\frac{n}{100}$ NaOH wurden mit $\frac{n}{100}$ HCl gemessen und verbrauchten

	Phenol- phthalein <i>ccm</i>	Lack- mus <i>ccm</i>	p-Nitro- phenol <i>ccm</i>	Lack- mold <i>ccm</i>	Methyl- orange <i>ccm</i>
1. Sofort nach der Her- stellung					
a) bei Tageslicht	9,2				9,7
	9,2				9,75
b) bei Auerlicht	9,35				9,85
		9,69			
		9,77		9,81	
			(3 Tr.) 9,75		9,8
			(6 Tr.) 9,83		9,97
			(10 Tr.) 9,76		(ist braun)
	9,29				9,82
	9,31				9,81
2. Am andern Tage bei Tageslicht			9,67		9,71
			9,74		9,77
	9,08		9,75		9,80
3. Nach drei Tagen bei Tageslicht	7,45		10,1		(ist braun)
	6,9		9,8		9,9

Die durch Punktlinien verbundenen Zahlen zeigen Messungen mit mehreren Anzeigern in einer und derselben Flüssigkeit an.

Es ergibt sich also, dass zwischen Phenolphthalein und Methylorange (scheinbar) ein durchschnittlicher Unterschied von 0,5 *ccm* auf 10 *ccm* besteht, der am nächsten Tage schon auf 0,7 *ccm*, nach drei Tagen, während die 250 *ccm*-Kolben mit Watte verstopft aufbewahrt wurden, bereits auf 2,5 bis 3 *ccm* angewachsen ist.

Man ersieht hieraus, eine wie grosse Rolle gerade die Kohlensäure der Luft bei der Messung stark verdünnter Laugen spielt.

Eine ungefähre Berechnung ergibt, dass 10 *ccm* des $\frac{n}{100}$ NaOH durch den Kohlensäuregehalt des verwendeten Wassers 0,07 *ccm* Unterschied zwischen den Neutralpunkten der beiden Anzeiger hervorrufen, die erforderlichen 10 *ccm* Säure ebenso viel, im ganzen also 0,14 *ccm*. Für den Kohlensäuregehalt der starken Natronlauge kam nach besonders angestellten Versuchen nur 0,01 *ccm* Unterschied in Betracht,

so dass sich aus diesen Einflüssen ein Gesamtunterschied von 0,15 *ccm* auf 10 *ccm* berechnet. In Wirklichkeit wurde aber dreimal so viel gefunden, und ich war daraufhin zunächst der Ansicht, dass der Restbetrag (etwa 0,35 *ccm*) lediglich auf die Verschiedenheit der chemischen Natur der beiden Anzeiger zurückzuführen sei. Einige Zeit später aber wurde ich darauf aufmerksam, dass es auch bei sehr stark verdünnter Natronlauge nicht gleichgültig ist, ob man sie während der Messung einige Minuten mit der Luft in Berührung lässt, oder ob man dies in der Weise möglichst verhindert, dass man zuerst den grössten Teil der Säure in die Titrierschale bringt, dann die Lauge hinzufügt und mit der Säure zu Ende misst. Glaser behauptet zwar wiederholt (z. B. a. a. O. S. 28), ein «geringer Kohlensäuregehalt» der Lauge sei ohne Wirkung, meine nachstehenden Versuche beweisen aber, wenigstens für $\frac{n}{100}$ Lösungen, das Gegenteil.

Destilliertes Wasser wurde in einem 3 l fassenden Rundkolben, der schon Hunderte von Malen zu diesem Zweck gedient hatte, eine Stunde lang stark gekocht; mit dem heissen Wasser wurden zwei 500 *ccm*-Kolben bis über die Marke gefüllt und, mit Watte gut verstopft, schnell abgekühlt. Zu dem einen Kolben wurden sodann 0,83 *ccm* 6 n-HCl, zu dem anderen 8 Tropfen einer starken Natronlauge (1 + 2) zugesetzt und gemischt. Diese Salzsäure sowohl wie die Lauge können als frei von Kohlensäure angesehen werden, letztere deshalb, weil Natriumkarbonat in ihr unlöslich ist und sich beim Stehen in Kristallen am Boden absetzt¹⁾. Beide verdünnte Flüssigkeiten waren ungefähr $\frac{n}{100}$ stark; mit ihnen wurden die folgenden Messungen ausgeführt. Zuerst wurde zu 10 *ccm* der Lauge bis zur vollständigen Entfärbung des Phenolphthaleins, dann, nach Zusatz von Methylorange, weiter so lange Säure zugesetzt, bis eben eine Farbenänderung erkennbar war. Von beiden Anzeigern wurden möglichst geringe Mengen verwendet; bei dem Methylorange ist man ohnehin gezwungen, dies zu tun, weil sonst die Schärfe des Umschlages leidet, und bei dem Phenolphthalein wird das Verschwinden der Rötung verzögert, also der Unterschied gegen Methylorange verkleinert, wenn man grössere Mengen benutzt. Die gefundenen Unterschiede sind also als Höchstzahlen zu betrachten, und dies um so mehr, als ja der Zutritt oder die Anwesenheit von Kohlensäure auch hier noch nicht vollständig ausgeschlossen war.

¹⁾ Dieses Verfahren ist wohl das einfachste, um kohlensäurefreie Natronlauge herzustellen; man verwende gesättigte Lösung, die sich klar abgesetzt hat.

Tafel 4, nach Bruhns.

Je 10,00 ccm der etwa $\frac{n}{100}$ Normalnatronlauge wurden in eine Porzellanschale gemessen und mit $\frac{n}{100}$ HCl aus einer geeichten Bürette vermischt.

	Phenolphthalein Rötung eben verschwinden	Methylorange schwach deutlich erkennbarer Farben- umschlag		Unterschiede
	ccm	ccm	ccm	ccm
a) Unmittelbar nach der Herstellung der Flüssigkeiten.				
1. Pipette rein und trocken, keine Säure vorgelegt	11,05	11,65	11,70	0,60—0,65
2. Pipette mit der Lauge ausgespült, 10,5 ccm Säure vorgelegt	11,33	11,63	11,66	0,30—0,33
3. Pipette mit der Lauge ausgespült, 11,0 ccm Säure vorgelegt	11,35	11,62	11,65	0,27—0,30
4. Pipette nicht ausgespült, keine Säure vorgelegt	11,10	11,62	11,65	0,52—0,55
5. ohne Phenolphthalein	—	11,60	11,62	—
b) Nachdem beide Flüssigkeiten in dem gut mit Watte verstopften 500 ccm-Kolben drei Tage gestanden hatten.				
6. Pipette mit der Lauge ausgespült, keine Säure vorgelegt	10,75	11,55	11,60	0,80—0,85
7. Pipette mit der Lauge ausgespült, 10,5 ccm Säure vorgelegt	11,10	11,55	11,62	0,45—0,52
8. ebenso, 11 ccm Säure vorgelegt	11,15	11,60	11,63	0,45—0,48
9. ebenso, 11,1 ccm Säure vorgelegt	11,17	11,57	11,62	0,40—0,45
10. Pipette nicht ausgespült, keine Säure vorgelegt	10,76	11,51	11,61	0,75—0,85

Die Vergleichung der Versuche 1, 4, 6 und 10 einerseits mit den Versuchen 2, 3, 7, 8 und 9 andererseits zeigt aufs deutlichste, dass die Kohlensäure der Luft schon während der kurzen Zeit der Entleerung der Pipette und der Zugabe von Säure (also etwa $1\frac{1}{2}$ Minuten)

einen merkbaren Einfluss auf den Wert der Lauge gegen Phenolphthalein ausübt; die Zahlen fallen um 0,3—0,4 *ccm* (also 3—4 %) niedriger aus, als wenn man vorher die Hauptmenge der Säure in die Schale fließen lässt und dann erst die Lauge aus der Pipette unter stetem Umrühren hinzufügt. Den Unterschieden in der Einstellung mit Methylorange, die bei den Versuchen 1—5 im Vergleich zu den Versuchen 7—10 hervortreten, messe ich keine Bedeutung bei; die Beleuchtung und die Empfindlichkeit meiner Augen für feine Farbunterschiede dürften im zweiten Fall günstiger gewesen sein, als im ersten. Die Einstellung mit Phenolphthalein ist dagegen auch bei $\frac{n}{100}$ -Lösungen sehr scharf, besonders da Nachblassungen so gut wie gar nicht auftraten, während man bei gewöhnlichen, nicht von Kohlensäure befreiten Lösungen, bekanntlich sehr unter diesen zu leiden hat. Es dürfte heute übrigens auch kaum noch bezweifelt werden, dass diese Nachblassungen lediglich von der trägen Wirkung schwacher Säuren auf Phenolphthalein herrühren, folglich stets das Zeichen einer Anwesenheit solcher Säuren sind. Dasselbe gilt, wie schon oben angedeutet, auch für den Farbenwechsel des Lackmus und überhaupt für alle «säureempfindlichen» Anzeiger. Daher kommt es auch, dass man bei kohlensäurefreien Laugen und Säuren einen schärferen Umschlag mit Phenolphthalein usw. erhält, wenn man mit der Lauge in die Säure titriert, als bei dem umgekehrten Verfahren; denn es ist klar, dass die aus einer Bürette ausfließende Lauge viel kürzere Zeit mit der Luft in Berührung kommt, als die aus einer Pipette entleerte. Dies mag wohl der (unbewusste) Grund dafür sein, dass Glaser (a. a. O. S. 32) vorschreibt, man solle stets «so titrieren, dass der Farbumschlag des Indikators aus saurer Lösung nach alkalisch erfolgt». Für die säureempfindlichen Anzeiger ist dies, wie gesagt, gerechtfertigt — es sei denn, dass man die Hauptmenge der Säure vorlegt — und auch dann nur, wenn die Flüssigkeiten nicht schon an sich schwache Säuren enthalten. Für basenempfindliche Anzeiger vermag ich dagegen einen Grund zu dieser Maßnahme nicht einzusehen, halte sie auch z. B. bei Methylorange und namentlich bei Kongorot für verkehrt; bei dem ersteren Farbstoff wirkt die allmähliche Abstufung vom kräftigen Rot zum Braun störend, und bei Kongorot spricht der Umstand entschieden dagegen, dass dieser Anzeiger in sauren Flüssigkeiten unlöslich ist, sich mithin in feinen Flöckchen ausscheidet und es ohne Zweifel eines gewissen Überschusses an Alkali bedarf, um diese festen Gebilde augen-

blicklich wieder vollständig aufzulösen. In dieser Ansicht bestärkt mich der Befund Glaser's (siehe dessen oben angeführte Tafel!), wonach 10 *ccm* $\frac{n}{100}$ H_2SO_4 mit Methylorange 9,55 *ccm*, mit Kongorot aber 9,75 *ccm* $\frac{n}{100}$ NaOH bis zum Farbenwechsel erforderten. Beide Farbstoffe sind selbst bei Gegenwart geringer Mengen Kohlensäure in ihrer Wirkung völlig gleich, wenn man umgekehrt titriert, und trotzdem wurden hier bei Kongorot 0,2 *ccm* mehr Lauge verbraucht; diese Menge war somit zur schnellen Auflösung des blauen Farbstoffs nötig.

Kommen wir nun auf die Scholtz'schen Zahlen zurück, so darf durch meine Versuche als festgestellt gelten, dass die Unterschiede zwischen den Neutralpunkten von Phenolphthalein und Methylorange von 1,02—0,87 *ccm* auf 10 *ccm* $\frac{n}{100}$ -Lösung nur dadurch hervorgerufen wurden, dass nicht mit der nötigen Ausschliessung von Kohlensäure (sowohl der Luft als auch vielleicht der Lösungen) gearbeitet worden ist. Der wirkliche, in der chemischen Natur der beiden Endanzeiger begründete Unterschied der Neutralpunkte ist sehr viel kleiner; selbst die von mir gefundenen Unterschiede von etwa 0,3 *ccm* sind wahrscheinlich noch etwas zu hoch.

Dieselbe Schlussfolgerung gilt auch für die von Glaser veröffentlichten Zahlen. Seine Behauptungen stützen sich auf fehlerhafte Beobachtungen und falsch angestellte Versuche, insbesondere auf den Umstand, dass er nur an die Kohlensäure der Luft und nicht an die offenbar in dem verwendeten destillierten Wasser enthaltene Kohlensäure gedacht hat. So wird sein Hinweis hinfällig, die Entfärbung des Phenolphthaleins könne nicht von Kohlensäure herrühren, weil sie gleichmäßig durch die ganze Flüssigkeit erfolge, während sie doch nur von der mit der Luft in Berührung stehenden Oberfläche ausgehen könne usw. Die im Wasser gelöste, d. h. gleichmäßig verteilte geringe Menge freier Kohlensäure wirkt nur langsam auf das Phenolphthalein und erzeugt dadurch dessen Entfärbung.

Dass die Selbstzersetzung des Wassers hierbei nicht in dem Umfange eine Rolle spielt, wie Glaser annimmt, lässt sich ebenfalls leicht zeigen. Eine solche Wirkung stände nämlich schon mit der Behauptung Glaser's im Widerspruch, dass man die Erscheinung beliebig oft mit derselben Wassermenge hervorrufen könnte. In der Tat ist dies der Fall, wenn man das mit Phenolphthalein und Alkali schwach gerötete Wasser an der Luft stehen lässt. Die Färbung verliert sich auch bei wiederholtem Zusatz geringer Mengen Alkali immer wieder, weil durch

Anziehung von Kohlensäure Bikarbonat gebildet wird¹⁾. Im Gegensatz zu dieser immer erneuten Wirkung der Kohlensäure kann die Selbstzersetzung des Wassers natürlich nur einmal wirken, denn es treten ja keine Umstände ein, durch welche die sich bildenden Hydroxyl- und Wasserstoffionen fortgeschafft werden, also eine Wiederholung des Selbstzersetzungsvorganges ermöglicht würde. Im Übrigen ist festgestellt, dass die bei einmaligem Zusatz sehr geringer Mengen Alkali (z. B. 2 Tropfen $\frac{n}{10}$ NaOH auf 500 *ccm*) in kohlensäurefreiem Wasser erzeugte schwache Rötung des Phenolphthaleins sich beliebig lange hält, wenn man die Berührung mit der Luft verhindert. Die Beobachtungen Glaser's sind also auch in diesem Punkt nicht mit der nötigen Sorgfalt angestellt.

Ich habe nun noch auf die Behauptung einzugehen, es sei für die Einstellung auf den Neutralpunkt auch bei Benutzung eines und desselben Anzeigers nicht gleichgültig, ob man sich diesem Punkt von der sauren oder von der alkalischen Seite nähert. Versteht man unter Neutralpunkt die chemische Gleichwertigkeit der Säuremenge mit der Basenmenge, so ist diese Behauptung mit der Theorie im Widerspruch, denn es kann selbstverständlich nur einen solchen Neutralpunkt geben, jede andere Mischung, als die bei diesem vorhandene, ist entweder sauer oder basisch. Es leuchtet also hiernach ein, dass nur die Unvollkommenheit unserer Messungen mit Hilfe von Endanzeigern die Ursache der Unterschiede ist, wenn wir, in der einen Richtung arbeitend, andere Ergebnisse finden, als in der entgegengesetzten. Ferner kann es auch nicht zweifelhaft sein, dass in beiden Richtungen die gleichen Ergebnisse gefunden werden müssen, wenn man beide Male auf genau die gleiche Endfärbung des Anzeigers einstellt. Diese Folgerung geht aus demselben Vordersatz hervor, wie die erste, und sie kann lediglich durch eine schon oben erwähnte Eigenschaft der Anzeiger eine Ein-

1) Dass die Anziehung von Kohlensäure aus der Luft bei stark verdünnten Alkalilösungen nicht bloss bis zur Bildung von Monokarbonat, sondern weit darüber hinaus geht, habe ich durch eingehende Versuche gezeigt (Deutsche Zuckerindustrie 1907, S. 404). Das Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft wird von $\frac{n}{10}$ -Lösungen erreicht, wenn ungefähr $\frac{2}{3}$ des Monokarbonats in Bikarbonat umgewandelt sind; umgekehrt verlieren $\frac{n}{10}$ -Lösungen von Bikarbonaten etwa $\frac{1}{3}$ ihrer halbgebundenen Kohlensäure, wenn sie offen an der Luft stehen. Der Gleichgewichtspunkt liegt dem Bikarbonat um so näher, je verdünnter die Lösung ist, daher entfärbt sich Phenolphthalein mit steigender Verdünnung um so vollständiger.

schränkung erfahren, wenn nämlich deren Endfärbung (oder Übergangsfärbung) eine gewisse «Breite» oder Beständigkeit besitzt d. h., wenn sie keine merkliche Abstufung zur sauren oder basischen Färbung bei weiterem Zusatz einer sehr geringen Menge Säure oder Alkali aufweist. Ein guter Endanzeiger soll aber gerade diese Empfindlichkeit der Endfärbung besitzen, und bei Phenolphthalein, Methylorange und einigen anderen der gebräuchlichsten Anzeiger ist sie auch in einem, selbst für Messungen von 10—20 *ccm* $\frac{1}{100}$ -Lösungen genügenden Maße vorhanden. Dem gegenüber erscheint es verwunderlich, wie die erwähnte Behauptung aufgestellt werden konnte, denn sie widerspricht hiernach offenbar der Logik. Jedoch die Versuche von Glaser und Scholtz scheinen sie zu bestätigen, und eine Nachprüfung ist daher erforderlich.

Um diese auszuführen, wurden in derselben Weise, wie oben, möglichst kohlensäurefreie $\frac{1}{100}$ NaOH und $\frac{1}{100}$ HCl hergestellt und beide in die Vorratsflaschen von sogen. Zuflussbüretten gebracht. Auf diese Weise war es möglich, ohne grosse Umständlichkeiten die Berührung mit der Luft möglichst zu beschränken. Es wurde nun einerseits zu je etwa 10 *ccm* der Säure unter Zufügung von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1:100) so lange Lauge zugesetzt, bis eben eine Rötung des Anzeigers bemerkbar war. Andererseits wurden je etwa 10 *ccm* Säure vorgelegt, mit Alkali bis etwa 0,5 *ccm* übersättigt und dann wieder mit Säure bis zur schwachen Rötung titriert. Die Ergebnisse waren folgende:

Tafel 5, nach Bruhns.

1. Lauge mit Säure gemessen (Phenolphthalein):

a) 8,17 <i>ccm</i> NaOH = 10,16 <i>ccm</i> HCl	10 HCl = (8,04) NaOH
b) 8,28 " " = 10,25 " "	10 " = 8,08 "
c) 8,09 " " = 10,02 " "	10 " = 8,07 "

Mittel . . 8,07

2. Säure mit Lauge gemessen:

a) 9,72 <i>ccm</i> HCl = 7,85 <i>ccm</i> NaOH	10 HCl = 8,08 NaOH
b) 10,02 " " = 8,12 " "	10 " = 8,10 "
c) 10,01 " " = 8,10 " "	10 " = 8,09 "
d) 10,16 " " = 8,25 " "	10 " = 8,12 "
e) 10,04 " " = 8,13 " "	10 " = 8,10 "
f) 9,93 " " = 8,03 " "	10 " = 8,09 "

Mittel . . 8,10

3. Wieder Lauge mit Säure gemessen:

a) 8,01 <i>ccm</i> NaOH = 9,89 <i>ccm</i> HCl	10 HCl = 8,10 NaOH
b) 8,23 " " = 10,11 " "	10 " = 8,14 "
c) 8,12 " " = 10,00 " "	10 " = 8,12 "

Mittel . . 8,12

Man erkennt aus der Vergleichung der Mittelzahlen von 1. und 3., dass trotz möglichster Abhaltung der Luft schon eine kleine Verschiebung des Verhältnisses während der zweistündigen Dauer der Versuche eingetreten ist; die Lauge ist um 0,05 schwächer geworden, und zwar ohne Zweifel durch Aufnahme von Kohlensäure. Dagegen stimmt das Mittel der in umgekehrter Weise ausgeführten Versuche unter 2. mit dem Gesamtmittel aus den Reihen 1. und 3. überein, d. h. es ist gleichgültig, ob man mit Säure in Lauge oder mit Lauge in Säure titriert, wofern man in beiden Fällen auf die gleiche Endfärbung einstellt. Die von Glaser und Scholtz gefundenen Unterschiede sind also — wenn dabei ebenfalls auf gleiche Endfärbung Bedacht genommen wurde, was für die Möglichkeit der Vergleichung selbstverständlich erscheint — lediglich auf die Nichtbeachtung der Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft während der Titrierung zurückzuführen, und es ist hierfür bezeichnend, dass für die Lauge mehr Säure (z. B. 0,24 ccm auf 10 ccm bei Scholtz) verbraucht wird, wenn die Säure mit Lauge gemessen wird, als umgekehrt. Wenn nämlich die Lauge aus der Bürette in die Säure läuft, hat sie weniger Zeit, Kohlensäure aus der Luft aufzunehmen, als wenn sie mit der Pipette in ein Titriergefäß abgemessen und dann allmählich Säure zugesetzt wird, folglich verbraucht man dann weniger Lauge, bezw. mehr Säure.

In ähnlicher Weise wurden auch für Methylorange die Verhältnisse zwischen derselben Säure und Lauge in beiden Richtungen festgestellt:

Tafel 6, nach Bruhns.

1. Lauge mit Säure gemessen (Methylorange):

a)	8,23 ccm Na OH = 10,35 ccm H Cl	10 H Cl = 7,95 Na OH
b)	7,66 " " = 9,66 " "	10 " = 7,93 "
c)	7,98 " " = 10,09 " "	10 " = 7,91 "
d)	8,20 " " = 10,34 " "	10 " = 7,93 "
e)	8,00 " " = 10,08 " "	10 " = 7,94 "

Mittel . . 7,93

2. Säure mit Lauge gemessen:

a)	9,95 ccm H Cl = 7,85 ccm Na OH	10 H Cl = 7,89 Na OH
b)	10,02 " " = 7,91 " "	10 " = 7,89 "
c)	10,03 " " = 7,94 " "	10 " = 7,92 "
d)	10,03 " " = 7,97 " "	10 " = 7,95 "
e)	10,03 " " = 7,97 " "	10 " = 7,95 "

Mittel . . 7,92

Eine Vergleichsfärbung wurde hierbei nicht benutzt, und es erwies sich etwas schwieriger, mit Lauge in Säure zu titrieren, als umgekehrt, weil das Übergangsbraun eine immerhin beträchtlich breite Zone besitzt, innerhalb deren es sich nur wenig verändert. In beiden Richtungen wurde das schwächste Braun zu treffen gesucht, welches also dem Gelb am nächsten steht. Es zeigt sich hier auch bei Methylorange, dass unter diesen Umständen zwischen den Einstellungen in beiden Richtungen kein Unterschied ist.

Vergleicht man die beiden letzten Tafeln, so ergibt sich zwischen Phenolphthalein und Methylorange nur ein Unterschied von 0,14 bis höchstens 0,20 *ccm* auf 10 *ccm* $\frac{n}{100}$ -Lösung. Man erkennt somit, dass dieser Unterschied, der bei den früher angegebenen, mit Pipetten ausgeführten Versuchen noch etwa 0,3 *ccm* betrug, immer kleiner wird, je sorgfältiger man die Berührung der Flüssigkeiten mit der Luft verhindert. —

Eine Bestätigung meiner Ergebnisse finde ich in dem Verhalten des Kalkwassers und des Barytwassers bei deren Messung mittels Phenolphthaleins und Methylorange. Diese beiden Flüssigkeiten enthalten in klar gefiltertem Zustande nur äusserst geringe Mengen von Kohlensäure, da Kalzium-, bezw. Baryumkarbonat in ihnen so gut wie unlöslich sind. Häufig wiederholte Versuche (bei Gelegenheit von Titerstellungen) ergaben nun, dass 10—25 *ccm* gesättigten Kalkwassers, bezw. $\frac{n}{10}$ -Barytwassers, unter Vorlegung einer fast für die Neutralisierung ausreichenden Menge Salzsäure, mittels Phenolphthaleins, und zwar bis gerade zum Eintritt der Farblosigkeit gemessen, weiterhin nur noch 0,02—0,03 *ccm* $\frac{n}{10}$ HCl benötigten, um die Braunfärbung des Methylorange deutlich hervortreten zu lassen.

Nach den vorstehenden Untersuchungen bin ich der Ansicht, dass ein Einfluss der Verdünnung, also der anwesenden Wassermenge als solcher, bei der Messung von starken Basen mit starken Säuren oder umgekehrt nur von sehr geringer Bedeutung ist. Was man bisher als solchen Einfluss ansehen zu müssen glaubte, das ist wenigstens zum grössten Teil der in dem destillierten Wasser enthaltenen Kohlensäure zuzuschreiben.

Es ist daher von Wichtigkeit, das Wasser von dieser Verunreinigung frei zu machen. Die Ursache des Kohlensäuregehalts liegt in dem Vorhandensein von Bikarbonaten und freier Kohlensäure in dem zur Destillation verwendeten Rohwasser. Die freie Kohlensäure geht zwar

schnell mit den Wasserdämpfen über, so dass man nur die ersten Anteile des verdichteten Wassers zu entfernen braucht, um sie los zu werden. Die Bikarbonate dagegen spalten nur allmählich Kohlensäure ab, und somit enthält der Dampf die Säure während längerer Zeit. Besonders unvorteilhaft ist es daher, wenn während der Destillation Rohwasser in die Blase nachgespeist wird, weil dann der Kohlensäurestrom immer wieder beginnt. Erfahrene Hersteller unterlassen aus diesem Grunde jede Nachspeisung und fangen das zweite und dritte Viertel des Dampfwassers als bestes oder «Leitfähigkeitswasser» auf. Man kann aber auch die anderen Anteile für den vorliegenden Zweck verwendbar machen, indem man den Kühler so heiss werden lässt, dass der Dampf bis zum Austritt noch gerade verdichtet wird. Das heisse Wasser löst dann fast gar keine Kohlensäure auf. Der Fehler unserer Destillationsanlagen besteht eben darin, dass sie das verdichtete Wasser so stark kühlen und dadurch instandsetzen, die mit dem Dampf übergehende Kohlensäure wieder aufzunehmen. Erst durch eine zweite Destillation unter Zusatz von Alkalien oder Kalk — oder im Kleinen durch starkes Auskochen — ist dann die Säure zu entfernen. Neuerdings hat Kendall¹⁾ vorgeschlagen, Leitfähigkeitswasser durch einmalige Destillation guten Rohwassers herzustellen, indem man etwas Nessler'sches Reagens zusetzt; dieses bindet sowohl Ammoniak wie Kohlensäure.

Allein hiermit ist es noch nicht getan. Das völlig reine Wasser zieht so lange aus der Luft Kohlensäure an, bis es damit dem Teildruck dieses Gases in der Atmosphäre entsprechend gesättigt ist. Auch dies hat Kendall²⁾ durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt. Man hat daher Wasser, welches frei von Kohlensäure bleiben soll, vor jeder Berührung mit der Luft zu bewahren. Es muss in vollständig gefüllten Gefässen aufgehoben werden. Ferner müssen alle damit hergestellten Lösungen (auch Säuren!), bei deren Verwendung es darauf ankommt, dass sie keine Kohlensäure enthalten, unter den Vorsichtsmaassregeln aufbewahrt und benutzt werden, die bisher nur bei den Laugen üblich waren; auf die Flaschen sind Kaliröhrchen aufzusetzen usw. Natürlich kommen diese Erschwerungen nur für genaue Untersuchungen oder für solche, bei denen die Lösungen längere Zeit aufbewahrt werden müssen, in Betracht. Man ersieht aber aus der Notwendigkeit dieser

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 2460—2466 (1916).

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 1480—1497 (1916).

Maßregeln, wie wenig die zu Anfang dieses Aufsatzes erwähnten Untersuchungen an $\frac{1}{100}$ -Lösungen den Anforderungen entsprechen, die man behufs Entscheidung der grundsätzlichen Fragen stellen muss, zu deren Lösung sie dienen sollten.

Zusammenfassung.

1. Destilliertes Wasser nimmt in Berührung mit der Luft eine bestimmte Menge Kohlensäure auf, indem sich eine dem Teildruck der Kohlensäure entsprechende Sättigung des Wassers bildet.

2. Dieser für gewöhnliche Arbeiten somit unvermeidliche Kohlensäuregehalt des Wassers macht sich bei Messungen mit stark verdünnten Säuren und Laugen unter Benutzung säureempfindlicher Endanzeiger (Phenolphthalein, Lackmus usw.) bemerkbar.

3. Noch viel stärker wirkt jedoch die schnelle Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft, selbst durch sehr stark verdünnte Laugen.

4. Vielfach spielt auch ein Gehalt des destillierten Wassers an Kohlensäure, der von der Erzeugung aus bikarbonathaltigem Rohwasser herrührt, eine sehr erhebliche Rolle bei Basen- und Säuremessungen.

5. Der Kohlensäuregehalt ist nicht bloss bei Laugen, sondern auch bei Säuren zu berücksichtigen, die mit kohlensäurehaltigem Wasser hergestellt worden sind.

6. Die theoretischen Anschauungen über Abweichungen der Neutralpunkte verschiedener Anzeiger von einander sind an sich richtig; über die Grösse dieser Abweichungen und demzufolge deren praktische Bedeutung herrschen jedoch stark übertriebene Vorstellungen, die durch Untersuchungen entstanden sind, bei denen der Einfluss der Kohlensäure der Luft und namentlich des destillierten Wassers nicht berücksichtigt wurde.

7. Die Nachblassungen des Phenolphthaleins sowie die wiederholten Farbenwechsel bei Lackmus und ähnlichen Endanzeigern (Methylrot) treten nicht mehr auf, wenn die Flüssigkeiten keine schwachen Säuren, also auch keine Kohlensäure enthalten. Die Schärfe des Umschlages wächst dann erheblich.

8. Für genaue Arbeiten mit säureempfindlichen Anzeigern müssen die Normallaugen und Normalsäuren — namentlich bei stärkeren Verdünnungen — mittels frisch ausgekochten Wassers hergestellt und vor jeder Berührung mit der Luft bewahrt werden. Sollen derartige Säuren

längere Zeit aufbewahrt werden, so kann man destilliertes Wasser zu ihrer Herstellung benutzen, dessen Kohlensäuregehalt mit demjenigen der Luft im Gleichgewicht ist.

9. Für genaue Arbeiten mit sehr verdünnten Laugen ist es unbedingt erforderlich, dass man entweder den Hauptteil der Säure vorlegt oder mit der Lauge in die Säure titriert.

10. Für die Einstellung macht es sodann keinen Unterschied, ob man den Neutralpunkt von der sauren oder alkalischen Seite her erreicht, wenn man beide Male auf genau dieselbe Endfärbung einstellt. Der Grund für die bisherige gegenteilige Ansicht liegt vielleicht teilweise in ungleichen Endfärbungen (z. B. bei Phenolphthalein), bei säureempfindlichen Anzeigern aber hauptsächlich in dem, seiner Bedeutung nach weit unterschätzten Einfluss der Kohlensäure der Luft auf die stark verdünnten Laugen.

Charlottenburg, 1918.

Die maßanalytische Bestimmung der selenigen Säure und der Selensäure.

Von

L. Moser und W. Prinz.

Gelegentlich der Durchführung einer Anzahl von Selenbestimmungen auf maßanalytischem Wege, konnte die Feststellung gemacht werden, dass sich verschiedene Unstimmigkeiten ergaben, welche teils in der Literatur vorhanden waren, teils im Laufe der Untersuchungen auftraten. Im folgenden wurde versucht, die Ursachen dieser Fehlerquellen aufzudecken und die Verfahren derart auszugestalten, dass sie brauchbare Ergebnisse liefern. Dabei wurde in Betracht gezogen, dass das Selen entweder im elementaren Zustande, wie es aus dem Bleikammerschlamm gewonnen wird, oder in Form von seleniger Säure oder Selensäure vorliegt. Da das elementare Selen durch Behandlung mit Salpetersäure in einfacher Weise in selenige Säure übergeführt und aus dieser mittels geeigneter Reduktionsmittel wieder in Selen zurückgeführt werden kann, so beruht auf diesem Verhalten die weitaus überwiegende Mehrzahl der maß- und gewichtsanalytischen Methoden. Seltener wird Selensäure vorliegen, die nur durch Oxydation mit Chlor in wässriger Lösung erhalten wird, es wurde aber auch dieser Stoff als Ausgangsmaterial in Betracht gezogen.

Die angewendeten Lösungen der selenigen Säure wurden durch Lösen von reinstem Selenigsäureanhydrid hergestellt. Letzteres erhielten