

Über das Verhalten wässriger Lösungen bei Kapillarvorgängen

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Mit 10 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1909.)

Vor einigen Monaten habe ich kurz über Kapillarversuche berichtet,¹ welche einige Regelmäßigkeiten über das Verhalten wässriger Lösungen von Säuren, Basen und Salzen ergeben haben. Seither sind diese Versuche bei einer größeren Zahl von Objekten durchgeführt und dabei die beobachteten Übereinstimmungen bestätigt worden. Es hat sich aber gezeigt, daß diese doch nur einen ganz allgemeinen Überblick gewähren und noch viele Detailbestimmungen notwendig sein werden. In diesem Sinne hat auch diese Mitteilung noch den Charakter einer vorläufigen und soll sie durch weitere Untersuchungen ergänzt werden.

Was die Methodik betrifft, sei vor allem bemerkt, daß es sich zunächst darum gehandelt hat, die Erscheinungen der Größenordnung nach festzustellen; jene war deshalb bisher eine sehr rohe. Es wurden meist mit einem Indikator gefärbte Streifen von Löschpapier 10 *mm* in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß eingetaucht und die Höhen bestimmt, bis zu welchen gleichzeitig Wasser und der den Indikator färbende Stoff aufstieg. Im allgemeinen wurde das Aufsteigen abgebrochen, wenn

¹ Monatshefte für Chemie, 30, 675 (1909).

die Höhe des Wassers, vom Flüssigkeitsspiegel gerechnet, 100 *mm* betrug. Diese Steighöhe wird von dem Feuchtigkeitsgrad des Papiere merklich nicht beeinflusst, wohl aber von dem der umgebenden Luft. Wird durch Einschieben des Streifens in ein oben geschlossenes Rohr die Verdunstung im Streifen gehindert, so ist die Höhe der Färbung bei $\frac{1}{100}$ -Normalsalzsäure oder Ätzkali um 3 *mm* geringer als in sehr trockener Luft. Bei feuchter Witterung ist aber ein Unterschied nicht zu bemerken. Dasselbe gilt, wenn die Papiere zwischen Glasplatten eingeschlossen sind, wie Goppelsroeder seine Steigversuche meistens ausgeführt hat. Mit ungefähr diesem Fehler können die in dieser Mitteilung angegebenen Zahlen verbunden sein.

Die Verschiedenheit des Aufsteigens, je nachdem sie in einem Streifen der Länge nach oder in einer Kreisfläche vom Mittelpunkt aus erfolgt, sei im experimentellen Teil nachgelesen.

Dafür sei hier schon auf die Unterschiede aufmerksam gemacht, die im Zurückbleiben des gelösten Stoffes hinter dem Wasser bei verschiedenen Stoffen auftreten.

Diese Unterschiede hängen einmal vom gelösten Stoff, das andere Mal aber auch von der Konzentration ab.

Bei Säuren wurde beobachtet, daß bei geringerer Konzentration, von $\frac{1}{10}$ normal abwärts, durchgehends ein Zurückbleiben der Säuren eintritt. Bei der Konzentration von $\frac{1}{1}$ beobachtet man nur bei starken Säuren (HCl, HBr, HI, HNO₃) ein Zurückbleiben; für 100 *mm* Steighöhe des Wassers rund 5 *mm*; schwache Säuren, wie Essig-, Ameisen- und Propionsäure, stiegen in $\frac{1}{1}$ -Lösung aber genau so rasch auf wie das Wasser, in welchem sie gelöst sind. Bei fortschreitender Verdünnung nehmen die Steighöhen aller Säuren ab. (Eine Ausnahme bildet nur die Borsäure, doch sind die Messungen bei dieser viel unsicherer wie bei den anderen Säuren.) Gleichzeitig treten dabei wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen Säuren auf, die mit fortschreitender Verdünnung wachsen.

Normale Lösungen

HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	H ₃ BO ₃	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ CO ₂	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₂
95	96	97	92	95	94	100	100	100

 $\frac{1}{10}$ -Normalösungen

HCl	HBr	HJ	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃	H ₃ PO ₄	C ₂ O ₄ H ₂	C ₄ H ₆ O ₄	C ₄ H ₆ O ₆
70	74	67	88	65	85	48	70	89	79

C ₆ H ₈ O ₇	CH ₂ O ₂	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₂	C ₅ H ₁₀ O ₂
89	77	87	88	89

 $\frac{1}{20}$ -Normalösungen

HCl	HBr	HJ	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃	H ₃ PO ₄	C ₂ O ₄ H ₂	C ₄ H ₆ O ₄	C ₄ H ₆ O ₆
56	58	53	53	56	80	38	53	86	65

C ₆ H ₈ O ₇	CH ₂ O ₂	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₂
76	61	75	75

 $\frac{1}{50}$ -Normalösungen

HCl	BO ₃ H ₃	C ₂ H ₄ O ₂
34	80	66

 $\frac{1}{100}$ -Normalösungen

HCl	HBr	HJ	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	C ₂ O ₄ H ₂	C ₄ H ₆ O ₄	C ₄ H ₆ O ₆	C ₆ H ₈ O ₇
21	19	21	21	18	8	18	54	27	39

CH ₂ O ₂	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₂
24	37	37

 $\frac{1}{200}$ -Normalösungen

HCl	C ₂ H ₄ O ₂
10	22

Aus vorstehenden Tabellen geht hervor, daß bei vergleichbaren Konzentrationen die stärkeren Säuren im allgemeinen geringere, die schwächeren größere Steighöhen haben. Von der $\frac{1}{10}$ -Konzentration ab bleiben die Unterschiede ziemlich gleich. Salzsäure und Essigsäure beispielsweise haben bei $\frac{1}{20}$ -, $\frac{1}{50}$ -, $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{200}$ -Normalität die Steighöhen 56, 34, 21 und 10 (Salzsäure), beziehlich 75, 66, 37, 22 (Essigsäure), die Essigsäure steigt also stets nahezu doppelt so hoch wie die Salzsäure.

In vielen Fällen sind die Höhenunterschiede annähernd so groß wie der Unterschied im Grade der elektrolytischen Dissoziation. Daß dieser aber nicht allgemein diese Unterschiede bedingt, geht schon aus dem Verhalten der Schwefelsäure hervor, welche bei Verdünnungen, in welchen sie viel weniger dissoziiert ist als die Halogenwasserstoffsäuren und die Salpetersäure, doch nahezu dieselben Steighöhen hat.

Noch auffallender ist das Verhalten der Phosphorsäure, welche, trotzdem sie ausgesprochen eine schwache Säure ist, umgekehrt viel geringere Steighöhen besitzt als die stärksten Säuren.

Da, wie bei den basischen Hydroxyden gezeigt wird, Barium- und Calciumhydroxyd geringere Steighöhen haben als die starken Hydroxyde der Alkalien, ließen sich diese beiden Tatsachen durch die Annahme zusammenfassen, daß die Wertigkeit im weitesten Sinne eine Rolle spiele. Dem stehen aber die geringen Steighöhen der Bor- und Bernsteinsäure entgegen.

Vielleicht wird hierüber die Untersuchung weiterer Säuren Aufklärung bringen.

Bei den alkalischen Hydroxyden treten im allgemeinen dieselben Erscheinungen auf wie bei den Säuren, die Steighöhen nehmen wieder mit fortschreitender Verdünnung ab. Hier haben, wie schon erwähnt, die stärkeren Hydroxyde höhere Steigwerte wie die schwächeren. Bemerkenswert ist, daß bei größeren Verdünnungen die Hydroxyde, vor allem die starken der Alkalimetalle, höhere Steigwerte haben als äquivalente Lösungen der starken Säuren. Ob diese Tatsache damit in Verbindung zu setzen ist, daß die Überführungszahlen von H und OH der Größenordnung nach sich gerade verkehrt verhalten, kann gegenwärtig nicht einmal vermutet werden.

Normallösungen

KOH	NaOH	LiOH	Rb(OH)	Ca(OH) ₂	Ba(OH) ₂	NH ₃	NH ₂ C ₂ H ₅
99	95	97	95	—	—	—	—

¹/₁₀-Normallösungen

68	71	75	65	—	46	76	87
----	----	----	----	---	----	----	----

$\frac{1}{20}$ -Normallösungen							
KOH	NaOH	LiOH	Rb(OH)	Ca(OH) ₂	Ba(OH) ₂	NH ₃	NH ₂ C ₂ H ₅
59	67	—	62	31 ¹	42	78	83
$\frac{1}{50}$ -Normallösungen							
51	57	67	—	33	—	33	62
$\frac{1}{100}$ -Normallösungen							
43	43	44	43	30	31	49	59
$\frac{1}{200}$ -Normallösungen							
33							

Ein abnormes Verhalten zeigen Ammoniak und Äthylamin. Beide haben viel größere Steighöhen als die starken Alkalihydroxyde, ihre Steighöhen nehmen bei wachsender Verdünnung anfänglich nur sehr wenig ab. Beim Ammoniak nähert sich bei der Konzentration $\frac{1}{100}$ die Steighöhe der der Alkalien. Ehe nicht andere Amine untersucht sind, läßt sich auch hierüber eine Meinung nicht abgeben.

Bei den Salzen zeigt sich zunächst, daß diese im allgemeinen viel weiter aufsteigen als äquivalente Lösungen der in ihnen enthaltenen Basen und Säuren. Bei manchen von ihnen ist ein Zurückbleiben des Gelösten dem Wasser gegenüber auch bei großen Verdünnungen nicht oder kaum nachzuweisen und auch bei Salzen, die mit wachsender Verdünnung immer weniger aufsteigen, zeigt sich, daß die Steighöhe mit Ausnahme der größten Verdünnungen höher ist wie bei äquivalenten Lösungen von Base oder Säure. Dieses relativ starke Aufsteigen der Salze stimmt mit den Beobachtungen überein, welche bei der Einwirkung von Salzlösungen auf poröse Substanzen, wie Knochenkohle, Kaolin etc., gemacht worden sind, welche Mittel, insbesondere Alkalisalze, nur in geringem Grade adsorbieren.

Dieses war bei den Salzen der Alkalimetalle mit ungefärbten Anionen nur auf Umwegen nachzuweisen, wie es im experimentellen Teil angegeben ist. Bei solchen mit

¹ Die Lösung war $\frac{1}{22}$ normal.

gefärbten, wie den Chromaten, oder bei Schwermetallsalzen (Blei etc.), die mit Schwefelwasserstoff und anderen Agenzien rasch Farbenreaktionen geben, war es natürlich direkt wahrnehmbar.

Von wesentlichem Einfluß auf Steigversuche mit Salzlösungen ist die Hydrolyse dieser und selbst bei sehr beständigen Salzen ist eine solche wahrzunehmen.

So zeigt sich, daß Kochsalz und Kaliumsulfat beim Aufsteigen unter Anwendung von neutralem Lackmus oder Azolytmin außerhalb der Flüssigkeit schwache Blaufärbung, im eintauchenden Ende dagegen schwache rötliche Färbung herbeiführen.

Bei Salzen, die erfahrungsgemäß stärker hydrolysiert sind, zeigte sich bei fortschreitender Verdünnung ein Zurückbleiben der Steighöhe. Während z. B. Kaliumcarbonat bis zur Konzentration von $\frac{1}{100}$ höher steigt als Kaliumhydroxyd, ist ein Unterschied bei den $\frac{1}{200}$ Lösungen nicht mehr wahrnehmbar. Das läßt auf praktisch vollständige Hydrolyse schließen. Sogar der Grad der elektrolytischen Dissoziation ist in manchen Fällen indirekt nachweisbar.

So nehmen die Steighöhen des kaum dissoziierten Quecksilbercyanids mit fortschreitender Verdünnung kaum ab, beim Cadmiumjodid, das schon mehr dissoziiert ist und deshalb auch hydrolytisch mehr gespalten werden kann, ist die Abnahme aber schon viel stärker.

Bei Salzen, die entweder neben starken Basen schwache Säuren oder umgekehrt enthalten, also stark hydrolysiert sind, zeigt sich selbstverständlich beim Aufsteigen unter der von reinem Wasser herrührenden feuchten Zone eine gefärbte, die bei Lackmus entweder blau oder rot ist.

Bei Bleiacetat sieht man unter der roten Zone ganz deutlich auch eine blaue, man sieht also in unzweideutigster Weise die Folgen der Hydrolyse und sieht ferner, daß die Essigsäure rascher steigt als das Bleihydroxyd. Beim Eintauchen in Schwefelwasserstoffgas ist ganz deutlich zu sehen, daß nur die blaue Zone geschwärzt wird, das Blei also nur in diese eingedrungen ist.

Auch die Salze sollen noch auf breiterer Basis untersucht werden.

Von Nichtelektrolyten wurde außer den schon erwähnten Salzen noch Traubenzucker und Antipyrin untersucht, endlich kolloidales Eisenhydroxyd. Die bei der letztgenannten Substanz beobachteten Verhältnisse verdienen eine eingehendere Untersuchung. Für Zucker und Antipyrin wurde, soweit die Empfindlichkeit der Reaktionen es gestattete, gefunden, daß sie bei allen Konzentrationen ebenso rasch aufsteigen wie Wasser für sich.

Wie weit die Erscheinungen bei kapillarem Aufstieg von der Papierqualität und sonstigen Umständen abhängen, wird im experimentellen Teil beschrieben werden.

Schließlich sei auf die Versuche von Schönbein zurückgegriffen, der der erste war, welcher die untersuchte Erscheinung beschrieben hat. Schönbein hat u. a. die in folgender Tabelle genannten Stoffe untersucht und deren Steighöhe in Brüchen der Wasserhöhe angegeben. Die Konzentrationen waren dem Gewicht nach gewählt. In der Tabelle sind die Steighöhen für eine Steighöhe des Wassers von 100 *mm* umgerechnet und die Konzentrationen in Bruchteilen der Normalität angegeben. Daneben sind jene Steighöhen vermerkt, die ich bei annähernd vergleichsfähigen Konzentrationen gefunden habe. Man sieht ohne weiteres, daß auch die Zahlen von Schönbein in versteckter Form die von mir gefundenen Tatsachen, daß schwache Säuren höher steigen als starke, starke Säuren niedriger als starke Basen, enthalten und daß nur der Umstand, daß Schönbein nicht vergleichbare Konzentrationen gewählt hat, Ursache ist, daß erst nahezu fünfzig Jahre später die Sachlage erkannt worden ist.

	Schönbein		Skraup	
KOH	0·178 n.	70 <i>mm</i>	0·2 n.	63 <i>mm</i>
Na OH	0·25	85	0·1	87
Li OH	0·41	85	$\frac{1}{1}$	97
Ba(OH) ₂	0·33	30	0·1	47
Ca(OH)	0·01 (gesättigt)	10	0·046	31
SO ₄ H ₂	0·25	80	0·1	61
Oxalsäure	0·16	70	0·1	70
Weinsäure	0·13	80	0·1	79
Zitronensäure	0·15	80	0 ↓	89

Im experimentellen Teil werden in einzelnen Kapiteln die Erscheinungen bei Säuren, Basen, Salzen und schließlich die Absorptionsercheinungen in ihrer Abhängigkeit von physikalischen Einflüssen besprochen.

Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen dienten Streifen von etwa 1 *cm* Breite, die eine Millimetereinteilung hatten. Sie waren mit einem Indikator, in der Regel mit neutraler Lackmuslösung, beziehlich mit neutralem Azolitmin getränkt, hierauf an der Luft getrocknet. Die Streifen tauchten 10 *mm* in die Flüssigkeit ein. Bei der Mehrzahl der Versuche hingen sie frei in der Luft. Daß hieraus Fehler erwachsen, diese aber gegen die beobachteten Abweichungen gering sind, wird später noch besprochen. Wenn eine Trennung von Wasser und gelöstem Stoff eintritt, so färbt das aufsteigende Wasser das Lackmuspapier so wie sonst reines Wasser; unter dieser »feuchten« Zone tritt dann der Farbumschlag ein.

Die Abgrenzung zwischen den zwei Zonen ist selten ebenso eben wie die aufsteigende feuchte Grenze, die oft auf ein Zehntelmillimeter mit der Einteilung abschneidet. Meist ist jene unscharf und zackig. Durch Schätzung läßt sich aber sehr leicht die mittlere Höhe der gefärbten Zone ermitteln. Es hat sich gezeigt, daß drei Beobachter zu Zahlen kamen, die oft auf das Millimeter übereingestimmt haben. Die Messungen sind im allgemeinen bei den schwachen Säuren am ungenauesten.

Bei den Steigversuchen wurde von 10 zu 10 *mm* Wasserhöhe die Farbenänderung notiert. Bei den ersten Notierungen zeigen sich Unregelmäßigkeiten, die zweifellos daher kommen, daß beim Berühren der Streifen mit der Flüssigkeit Bewegungen nicht immer zu vermeiden sind wie besonders bei den ersten Versuchen verschiedene kleine Kunstgriffe nicht bekannt waren.

Von einer Steighöhe von 30 *mm* für Wasser an schreitet Wasser und der gelöste Stoff regelmäßig weiter. Die Differenz ist im allgemeinen von der Natur des gelösten Stoffes und der Konzentration abhängig. Wenn das Wasser um 10 *mm* aufsteigt, so steigt eine starke Säure von $\frac{1}{10}$ -, $\frac{1}{20}$ - und $\frac{1}{100}$ n. um

etwa 6·5, 5·6 und 2 *mm* auf, eine schwache Säure um 8, 6·5 und 3 *mm*.

Für starke Basen gelten ungefähr die Zahlen 7·5, 7, 4·5, für schwächere 4, 3, 3 *mm*.

Die Beobachtungen sind zum Teil auch von den Herren Dr. E. Krause und Arpad v. Biehler ausgeführt. Wo dieses der Fall war, sind die Namen beigesetzt.

Nachdem die beschriebenen Erscheinungen neu sind und der regelmäßige Aufstieg einiges Interesse hat, habe ich bei den einzelnen Stoffen die Beobachtungen detailliert angegeben, so daß die Regelmäßigkeit aus den Zahlen zu ersehen ist.

Die den einzelnen Tabellen beigegeführten Konstanten $\frac{H-h}{h} c$ sind schon in der vorläufigen Mitteilung erklärt, im experimentellen Teil wird von ihr später nochmals gesprochen.

I. Säuren.

Salzsäure.

(Lackmus = *L*, Kongo = *Ko*, Azolitmin = *Az*; Krause = *Kr.*, Biehler = *B*.)

$\frac{1}{1}$ n.

1) Kongo, 2) Lackmus, 3) Azolitmin.

feucht	20	30	40	50	60	70	80	90	100	$\frac{H-h}{h} c = k$
1)	—	—	—	—	—	—	77	85	96	0·0404
2)	—	—	—	—	—	67	77	87	95	0·0526
3)	—	—	—	—	—	68	79	—	98	0·0200

$\frac{1}{5}$ n.

1) Kongo, 2) Lackmus; mit beiden das Papier durch und durch gefärbt.

2)	16	24	31	40	48	55	64	73	81	0·0469
2)	18	—	33	40	48	57	65	74	82	0·0434
1)	18	27	34	43	50	56	65	73	80	0·0500
1)	18	26	32	43	51	57	67	73	82	0·0434

$\frac{1}{10}$ n.

1) Kongolinien, 2) Lackmus getränkt.

1)	—	20	27·5	37·5	45	52	58	65	75	0·0333
2)	15	22	28	35	42	48	55	63	68	0·0470
1) ¹	17	23	31	37	45	50	57	64	71	0·0408
1) ²	16	23	30	37	44	52	57	63	68	0·0476

¹ Dunkel.

² Sehr licht, bloß auf einer Seite mittels Spray gefärbt.

$\frac{1}{10}$ n.												$\frac{H-h}{h} c$
feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100		
Kr. {	<i>L</i>	—	17·5	24·5	32	38	44·7	51·1	58·5	65	72·5	0·0379
	<i>Ko</i>	—	17	24	30·5	36·5	43·5	50	56	62	69	0·0449
B. {	<i>L</i>	9	18	25	33	38	44	52	58	66	72	0·0388
	<i>Ko</i>	8	15	23	30	36	43·5	49	56	62	69	0·0449

$\frac{1}{20}$ n.												$\frac{H-h}{h} c$
Kr. {	<i>L</i>	8	14·5	20	25·5	30·5	36·5	40	45	51	57	0·0378
	<i>Ko</i>	6	12	17·5	22·5	27·5	32	37	42	47·5	52·5	0·0452
B. {	<i>L</i>	8	14	19·5	24·5	30	35	40	45	51	56	0·0392
	<i>Ko</i>	6	12	17	22	27	32	37	43	48	53	0·0443

1) Kongo dunkel, 2) Lackmus.

2)	—	10	15	21	25	32	37	42	48	55	0·0404
1)	—	12	18	24	30	35	40	45	50	55	0·0404

$\frac{1}{50}$ n.												$\frac{H-h}{h} c$
<i>L</i>	—	6	7	12·5	16	19	22	26	30	34		0·0388
$\frac{1}{100}$ n.												$\frac{H-h}{h} c$
Kr. {	<i>L</i>	3·5	4·5	7	8	10	12	14·5	16·5	19	20·5	0·0387
	<i>Ko</i>	0	2·5	4·5	6	7·5	10	11	12	15	16·5	0·0566
B. {	<i>L</i>	3	5	6	7·5	10	12	14	17	19	21	0·0376
	<i>Ko</i>	1	2·5	4	6	8	9·5	10·5	12	13·5	15·5	0·0560

1) Kongo licht, Spray; 2) Lackmus licht.

2)	—	3	5	7	8	9	11	13	16	17	0·0488
1)	—	4	6	8	10	11	14	16	18	20	0·0400

$\frac{1}{200}$ n.												$\frac{H-h}{h} c$
<i>L</i>	—	—	5	6	7	7	8	8	9	10		0·0450

Bromwasserstoff.

(Lackmus und Kongo; Krause.)

$\frac{1}{10}$ n.												$\frac{H-h}{h} c$
feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100		
<i>L</i>	9·5	16	24·5	30	38	46	52	59·5	67	75		
<i>Ko</i>	8	16	23·5	31	36	43	50·5	57	64	73		
$\frac{1}{20}$ n.												$\frac{H-h}{h} c$
<i>L</i> {	9	13·5	20	25	30	35	41	46	52	58·5		
	9	13·5	19·5	23	30	35	41	46	53	58·5		
<i>Ko</i> {	7	13·5	18	24·5	29	34	39	44·5	49·5	57		
	8	13	19	24·5	29	34	40	45	50	57		

		$\frac{1}{100} \text{ n.}$									
feucht		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
L	{	5	5.5	6.5	9	10	13.5	15	16.5	19	21
		6	6	8	10	12	14	16	18	20	22
Ko	{	0.5	3	5.5	7.5	10	12	14	15	17.5	19.5
		1	4	3.5	7.5	10	12	14.5	15	17.5	19.5

Jodwasserstoff.

(Lackmus und Kongo; Krause.)

		$\frac{1}{10} \text{ n.}$									
L		8	19	20	26.5	33	40	45.5	53.5	60	66
Ko		8.5	15.5	22	30.5	36.5	41.5	49	55	61.5	67

		$\frac{1}{20} \text{ n.}$									
L	{	9	11.5	17	21.5	29	33.5	39	42.5	50	53.5
		7	11	18.5	23	28.5	32.5	38	43	49.5	54.5
Ko	{	8	12	18.5	23.5	30	36	40	45	50	54.5
		7.5	13	18	24	30	35	39.5	44.5	50	55

		$\frac{1}{100} \text{ n.}$									
L	{	8.5	9	9.5	9.5	11.5	14.5	16	17	18	22
		7	7	8	9	11	13.5	15.5	16.5	20	21
Ko	{	2	4	6	8.5	10.5	13	14.5	15.5	17	19.5
		2	4	7	10	12	14.5	15	17	19	21

Salpetersäure.

(Lackmus und Kongo.)

		$\frac{1}{1} \text{ n.}$									
$B. \left\{ \begin{array}{l} L \\ Ko \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} L \\ Ko \end{array} \right.$	10	20	30	39.5	49	58.5	68	78	87.5	96.5
		10	20	29	38.5	47.5	57	67	77	86.5	96

		$\frac{1}{10} \text{ n.}$									
L	—	13	18	26	34	40	47	55	62	68	
Ko	—	—	23	30	35	42	47	54	60	65	

		$\frac{1}{20} \text{ n.}$									
Ko	15	20	25	—	30	34	37	43	47	53	
L	11	16	21	26	32	—	37	43	48	54	

		$\frac{1}{100} \text{ n.}$									
L	10	11	13	13	15	16	—	18	21	22	
Ko	4	6	8	10	12	13	—	16	17	20	

Schwefelsäure. $\frac{1}{1}$ n.

1) Kongo und 2) Lackmus, bei beiden das Papier durch Tränken gefärbt,
3) Kongolinien.

feucht	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1)	—	—	—	47	56	—	76	82	98
2)	—	—	—	—	59	68	79	88	97·5

 $\frac{1}{10}$ n.

3)	—	20	27·5	37·5	38	45	51	57	64
3)	—	19	27	33	40	48	57	63	71
3) ¹	10	18	25	33	38	47	57	62	—
3) ²	12	17	23	33	35	43	52	56	61

 $\frac{1}{20}$ n.

1)	14	19	24	30	34	39	43	48	55
2)	11	17	23	28	34	39	46	53	57

 $\frac{1}{100}$ n.

2)	2	4	6	8	10	12	14	17	18
1)	3	6	7	9	11	13	14	16	18

**Vergleich von Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure bei größerer
Steighöhe.**

(Lackmus; Krause.)

 $\frac{1}{1}$ n., sauer.

feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
H ₂ SO ₄ .	10	20	30	39·8	49·7	58·5	68	77·5	86·5	96
HCl . . .	10	20	29·7	39	48·5	57	67	76	85	94
HNO ₃ . .	10	20	30	39·5	48·5	57	66·5	77	86	95
feucht	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
H ₂ SO ₄ .	106	115	125	135	143·5	153·5	164·5	174·5	186	197
HCl . . .	103·5	113	123	132·5	142·5	151	162·5	176	184·5	194
HNO ₃ . .	104	113	123	133·5	143	153	163·5	173·5	184	195

¹ Streifen 3 mm.² Streifen 30 mm breit.

Chromsäure (Azolitmin).

Schwefelsäurefreies Chromtrioxyd wurde im Vakuum bei 50° getrocknet und 15·5 g auf 150 cm³ gelöst: Normal-Cr₂O₇H₂. Die 1/2-, 1/20- und 1/200-Lösung wäre äquivalent einer 1/1-, 1/10- und 1/100-Lösung von H₂CrO₄. Das Azolitminpapier wurde am gefärbten Teile orange-gelbfärbig.

feucht gefärbt	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1/1	10	20	30	40	50	60	69	79	88	98
1/2	10	20	30	40	50	59	69	78	88	98
1/10	8	13	20	26	34	41	47	52	58	63
1/20	9	10	18	23	30	35	40	44	49	53
1/100	1	3	6	8	10	12	14	16	18	20
1/200	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Die Zahlen lassen sich als weitere Stütze der Auffassung verwerten, daß die Chromtrioxydlösung vorwiegend Pyrochromsäure enthält. Sie stimmen mit denen der Schwefelsäure gut überein.

Beim Eintauchen der Streifen in eine Silbernitratlösung trat augenblicklich Braunfärbung ein. Diese war aber in der »feuchten« Zone um sehr vieles stärker als in der, in welche die Säure aufgestiegen war. Dieser Farbenunterschied der zwei Streifenteile trat auch auf, wenn sie vor dem Eintauchen in das Silbersalz an der Grenze zwischen der gefärbten und »feuchten« Zone zerschnitten wurden.

Eine analoge Beobachtung wurde beim Aufstieg von Salzsäure gemacht. Der obere feuchte Teil gab, mit reinem Wasser digeriert, mit Silbersalz einen Niederschlag von Chlorsilber, der nicht schwächer, mitunter sogar stärker war als aus einem gleich großen Teil der sauren Zone. Da das trockene Papier überhaupt keine Silberreaktion gab, war das anfangs sehr auffallend. Die Erklärung ist aus der späterhin ermittelten Tatsache abzuleiten, daß nicht hydrolysierende Salze, wie Chloride der Alkalien und deren Chromate, gleich schnell wie das Wasser wandern. Da das Papier geringe Mengen von Carbonaten enthält, werden diese beim Aufsteigen der Säuren in Chromate oder Chloride verwandelt, die mit dem Wasser bis

in die »feuchte« Zone gehen. Bei der Chromsäure muß dann die feuchte Zone mit Silbernitrat eine viel stärkere Braunfärbung geben, da die Chromate sich vollständig in Silberchromate umsetzen, die freie Chromsäure im gefärbten Teil aber nur teilweise.

Phosphorsäure.

(Gestellt mit $\frac{1}{1}$ n.-NaOH und Methylorange als Indikator; Krause.)

feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{1}$ n., rot . .	10	20	30	40	48	56	63	71	80	92
$\frac{1}{10}$ » ..	8·5	12·5	17·5	22·5	27·5	32	37	42	47	52
$\frac{1}{20}$ » ..	4	6	10	12·5	17	19·5	21	24·5	27	31
$\frac{1}{100}$ » ..	2	2	2·5	3	4	4·5	5	6	7	8·5

Die Grenze von rot ist hier schwer zu erkennen.

Die Phosphorsäure, insbesondere die $\frac{1}{100}$ n., gibt also die niedrigsten Werte, die beim Aufsteigen einer Säure oder Base beobachtet wurden.

Um eine von Titrationsfehlern freie Lösung zu erhalten, wurde aus mehrfach umkrystallisiertem Natriumphosphat nach Zusatz von 1 Mol. Ammoniak mit Silbernitrat das tertiäre Silber-salz heiß ausgefällt, filtriert und gewaschen. Um anhängendes Silbernitrat möglichst zu entfernen, wurde der Niederschlag in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure gelöst und heiß dieselbe Menge Normalammoniak zugefügt. Der Niederschlag wurde sodann mit Wasser, reinem Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

1·386 g des getrockneten, feinst zerriebenen Niederschlages wurden mit Wasser in einen 100 cm^3 -Kolben gespült, mit SH_2 zersetzt, sodann Kohlendioxyd durchgeleitet, endlich zweimal im Vakuum zum gelinden Sieden gebracht, nach dem Erkalten auf 100 cm^3 aufgefüllt und filtriert. Das Salz setzt sich mit Schwefelwasserstoff ziemlich schwierig um, in nicht feinst verriebenem Zustande nur unvollständig.

Die so erhaltene filtrierte $\frac{1}{10}$ n.-Lösung wurde sodann zu den Kontrollversuchen verwendet.

feucht.	20	30	40	50	60	70	80	90	100
sauer									
$\frac{1}{10}$ n.	8	11	17	21	25	31	36	41	46
$\frac{1}{20}$	7	11	15	17	23	25	27	30	35
$\frac{1}{100}$	2	3	3	4	5	5	6	6	7

Für die Phosphorsäure berechnet sich $\frac{H-h}{h} c$ (c in Äquivalenten) für

$$k = 0.087 \quad \frac{1}{10} \quad \frac{1}{20} \quad \frac{1}{100} \text{ mit}$$

Borsäure (umkrystallisiert).

Beim Aufsteigen von $\frac{1}{1}$ -, $\frac{1}{10}$ -, $\frac{1}{20}$ -, $\frac{1}{50}$ - und $\frac{1}{100}$ n.-Lösungen in Lackmuspapier ist selbst bei der größten Konzentration der Umschlag in Rot sehr schlecht zu sehen. Bei Curcumapapier tritt Braunrotfärbung auf, die auch bei der $\frac{1}{100}$ -Lösung wahrzunehmen ist. Die Färbung tritt aber erst nach längerer Berührung ein, schwimmt nach oben und ist infolgedessen die feuchte Zone erst bei Steighöhen von etwa 60 mm wahrzunehmen.

Die Grenze, bis zu welcher die Borsäure aufgestiegen ist, wurde dadurch ermittelt, daß die Curcumastreifen, nachdem die Flüssigkeit auf 10 cm aufgestiegen war, in Stücke von 1 cm Höhe geschnitten und jedes Stück mit $\frac{1}{10}$ n.-KOH befeuchtet wurde.

Dunkelgrünbraune Färbung wurde als Reaktion auf Borsäure, rotbraune Farbe auf deren Abwesenheit angenommen.

Die Grünbraunfärbung reichte in Millimetern bei

$\frac{1}{1}$ n.	$\frac{1}{10}$ n.	$\frac{1}{20}$ n.	$\frac{1}{50}$ n.
95	85	80	80

Bei der $\frac{1}{100}$ -Lösung war kein Farbenunterschied wahrzunehmen.

Bei einem zweiten Versuche stieg $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -Lösung in Azolitminpapier bis 100 auf, die Streifen wurden rasch abgetrocknet und in 10% Glyzerin getaucht. Bei $\frac{1}{10}$ -Lösung war Nachfärbung in Rot bis zwischen 80 bis 90° deutlich wahrzunehmen. Bei $\frac{1}{100}$ -Lösung zeigte sie sich nicht.

Kohlensäure.

Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung in Wasser färbte beim Aufsteigen Lackmuspapier rasch bis 10 *mm*; die rote Grenze wurde rasch sehr verschwommen und stieg nicht über etwa 15 bis 20, auch als das Wasser bis 100 gestiegen war.

Organische Säuren.**Oxalsäure.**

(Lackmus; Biehler.)

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
rot										
$\frac{1}{1}$ n.	{ 10	20	30	39	48	57	66	76	85	94
	{ 10	20	30	39	48	57	66	75·5	84·5	93
$\frac{1}{10}$	{ 9	16	23	29	36	43	49	57	64	70
	{ 9	15	21	29	37	43	50	56	64	70
$\frac{1}{20}$	{ 7	10	14	19	24	30	36·5	42	47	53
	{ 7	10	16	20	26	32	38	42	47·5	53
$\frac{1}{100}$	{ 3	5	6·5	8	10	12	13	14	16	18
	{ 4·5	6	7	8·5	10	12	13·5	15	16	18

Grenzen sehr scharf.

$\frac{H-h}{h} c$ für	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{100}$
gleich	0·0588	0·0450	0·0443	0·0455

Weinsäure.

(Lackmus; Krause, Biehler.)

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$\frac{1}{10}$ n. {	Kr. ...	10	20	27	34·5	42	49·5	55·5	64	71	79·5
	B.	10	20	27	35	42	48	56	64	71	79
$\frac{1}{20}$ {	Kr. ...	10	19	23·5	30·5	36	41	46·5	53	60	65
	B.	10	16	23	29	35	41	47	53	60	65
$\frac{1}{100}$ {	Kr. ...	6	7	9	10	12	15	15·5	20	21·5	24·5
	B.	10	10	11	13	16	18	20	22	25	29
		6	9	11	13·5	15·5	19	20·5	22	25	28·5
		8	9	11	12·5	15	17	20	22		25

$$\frac{H-h}{h} c \text{ für } \frac{1}{10} = 0·0267, \frac{1}{20} = 0·0269, \frac{1}{100} = 0·0293.$$

Zitronensäure.

(Lackmus; Krause, Biehler.)

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$\frac{1}{10}$ n. {	Kr.	10	20	30	38	46	55	62	72	80	89
	B.	10	20	30	39	48	55	64	72	81	89
$\frac{1}{20}$ {	Kr.	10	20	29	33	40	45	51	60	66	72
	B.	10	20	30	38	45	52	59	65	70	80
$\frac{1}{100}$ B.	10	15	17	19	21	24	26	30	36	39	

Grenzen unscharf.

$$\frac{H-h}{h} c \text{ für } \frac{1}{10} = 0.0124, \frac{1}{20} = 0.0157, \frac{1}{100} = 0.0156.$$

Bernsteinsäure.

(Lackmus; Krause, Biehler.)

$\frac{1}{10}$ n. {	Kr.	10	20	30	40	49	56	—	—	81	90
	B.	10	20	30	35	43	52	68	74	86	88

Grenzen sehr unscharf

$\frac{1}{20}$ {	Kr.	10	19	29	37	—	51	58	70	79	87
	B.	10	20	28	36	40	51	60	69	78	85
$\frac{1}{100}$ {	Kr.	10	19	20	27	32	35	41	45	47	53
	B.	10	15	19	24	30	31	40	45	48	55

Auch hier sind die Grenzen undeutlich, doch deutlicher wie bei $\frac{1}{10}$ -Säure.

$$\frac{H-h}{h} c \text{ für } \frac{1}{10} = 0.0112, \frac{1}{20} = 0.0081, \frac{1}{100} = 0.0085.$$

Ameisensäure.

(Lackmus; Biehler.)

feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{10}$ n., rot..... {	10	19	25	33	40	46	55	61	69	77
	10	18	24	32	40	46	55	61	68	77
$\frac{1}{20}$	8	15	19	26	31	37	43	49.5	55	61
$\frac{1}{100}$	4	6	8	10	13	15	17	20	22	24

$$\frac{H-h}{h} c \text{ für } \frac{1}{10} = 0.029, \frac{1}{20} = 0.0313, \frac{1}{100} = 0.0316.$$

Essigsäure.

(Lackmus; Krause, Biehler, Skraup.)

feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{1}$ n. Kr.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{10}$ { Kr. 10 20	29	38	47	55	60	69.5	79	87		
{ B. 10 20	29	38	48	56	64	70	79	87		
{ Skr. ¹ — —	—	35	45	55	65	75	80	90		
{ „ — —	28	36	43	52	60	68	75	83		
$\frac{1}{20}$ { B.	10 18	25	31.5	39	45.5	52.5	60.5	69	75.5	
{ 10 18	26	32.5	40	48	53	60.5	69	75		
$\frac{1}{50}$ { Skr. { — — ²	24	30	36	44	48	53	61	66		
{ — 16 ³	25	31	38	45	51	54	62	67		
$\frac{1}{100}$ { Kr. 5 8.5	10.5	13.5	16.5	19	25	29.5	35	39.5		
{ B. 5 8	11	15	18	21	25	30	35	40		
{ Skr. — 8	11	13	14	17	22	24	28	32		
$\frac{1}{200}$ { Skr. — 8	10	12	15	17	22	26	30	32		
	Skr. — 5	8	9	11	11	12	13	20	21	

Bei der $\frac{1}{1}$ n.-Essigsäure ist also ein Unterschied nicht wahrnehmbar.

$\frac{H-h}{h} c$ für $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{200}$ n. ist 0.0149, 0.0165, 0.0101, 0.0163, 0.0170.

Propionsäure.

(Lackmus; Krause.)

feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{10}$ n.	10	20	29.5	39	46	54	61	70	79	88

Grenzen undeutlich

$\frac{1}{20}$	10	17.5	22.5	31	40	47.5	53	59	69	75
$\frac{1}{100}$	6.5	10	14	18.5	22	25	29.5	33	—	37

$\frac{H-h}{h} c$ für $c = \frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{100}$ ist 0.01363, 0.0166, 0.0170.

Auch bei der $\frac{1}{20}$ n.-Propionsäure sind die Grenzen unscharf, bei der $\frac{1}{100}$ n. etwas besser.

¹ Das Papier hat bloß einen Längsstrich von Lackmus.

² Lackmus dunkel.

³ Lackmus licht.

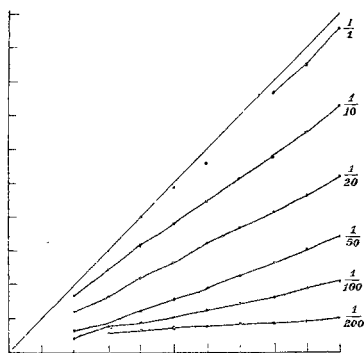
Isovaleriansäure.

(Lackmus; Biehler, Krause.)

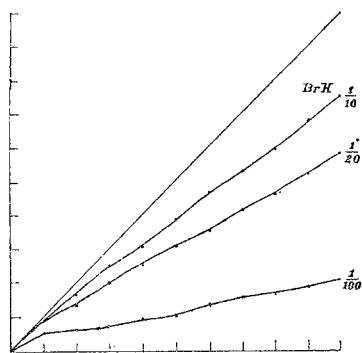
feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{10}$ n., B.	10	20	29	38	47	55	64	72	78	85
Kr. $\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{20} \\ \frac{1}{100} \end{array} \right.$	10	20	27	35	43	51	60	70	76	89
	8	12	15	19	22	28	31	37	40	44

$\frac{H-h}{h} c$ für $c = \frac{1}{10}, \frac{1}{20}$ und $\frac{1}{100}$ ist 0·0176, 0·0061, 0·0125.

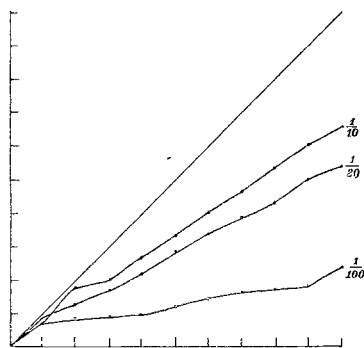
In folgenden neun Figuren sind die für verschiedene Konzentrationen der Salzsäure 1), Bromwasserstoffsäure 2), Jodwasserstoffsäure 3), Salpetersäure 4), Schwefelsäure 5), Phos-



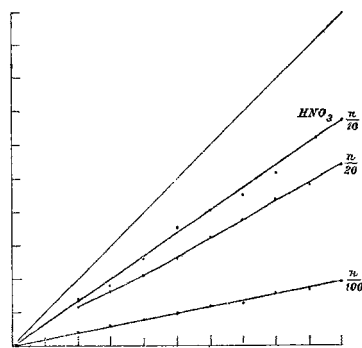
Salzsäure 1).



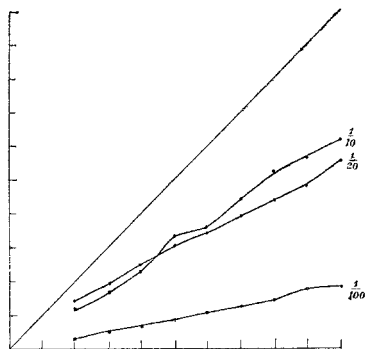
Bromwasserstoffsäure 2).



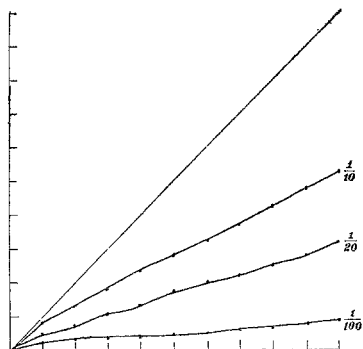
Jodwasserstoffsäure 3).



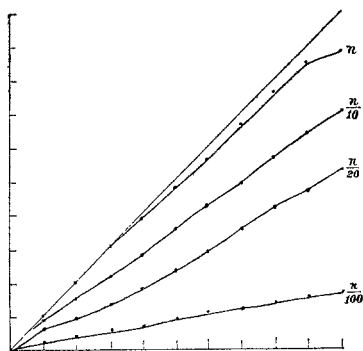
Salpetersäure 4).



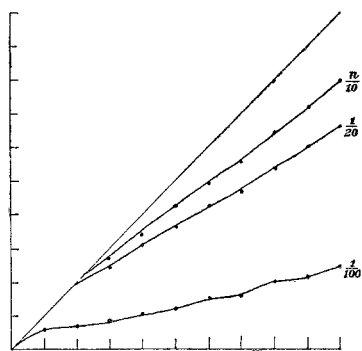
Schwefelsäure 5).



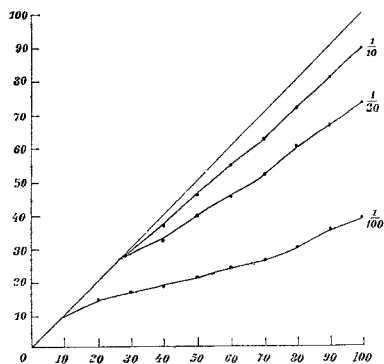
Phosphorsäure 6).



Oxalsäure 7).



Weinsäure 8).



Zitronensäure 9).

phorsäure 6), Oxalsäure 7), Weinsäure 8) und Zitronensäure 9) bestimmten Steighöhen graphisch dargestellt. Die als Abszissen aufgetragenen Zeiten sind insofern nicht ganz richtig, als mit zunehmender Steighöhe die Zeiten für gleiche Strecken zunehmen.

II. Basische Hydroxyde.

Kalilauge.

(Lackmus und Curcuma.)

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{1}$ n., L, B., blau	10	19·5	29	38	48	58	68	77·5	87	97·5
$\frac{1}{10}$ L, Skr. {		15	20	28	35	41	50	57	66	72
		15	20	29	35	43	50	56	64	72
		14	21	27	33	41	48	54	62	68
$\frac{1}{20}$ L, Skr. {		13	18	24	31	37	43	50	57	63
		11	18	24	31	38	44	52	60	63
$\frac{1}{50}$ L, B. {	8	13	18	24	29	33	38	42	47	53
	8	13	18	24	29	33	38	42	47	53
Cur. B. {	7	12	16	20	24	29	32	38	43	47
	5	11	15	20	24	29	32	36	42	47
$\frac{1}{100}$ n., L, Skr. {	8	12	16	22	26	30		33	42	48
	7	9	16	20	24	32		35	42	47

(Phenolphthalein; Skraup.)

feucht.....	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{10}$ n. {	16	24	31	38	45	52	59	61	73
	16	23	30	37	44	51	57	64	72
$\frac{1}{20}$ {	14	21	28	34	40	46	53	60	65
	13	20	—	31	38	45	52	58	66
$\frac{1}{100}$ {	11	18	22	—	—	35	40	45	50
	5	13	18	23	28	33	36	41	47

Bei den Versuchen mit Phenolphthalein ist die Ablesung schwieriger wie bei Lackmus, weil das rote Ende sehr ungleichmäßig und verwaschen ist. In dem Maße, als die Flüssig-

keit aufsteigt, tritt unten eine farblose Schicht auf, so daß die rot gefärbte Zone etwa nur 17 *mm* breit ist und in dieser Breite aufsteigt. Das in die Flüssigkeit eintauchende Ende ist aber fast immer rot gefärbt, häufig fast ebenso intensiv wie das aufsteigende Band.

Bei mit Lackmus gefärbtem Papier erschwert die Messungen der Umstand, daß in der feuchten Zone allmählich immer mehr eine braunviolette auftritt, vermutlich von Verunreinigungen des blauen Lackmusfarbstoffes herrührend. Bei Azolitmin fällt dieser Übelstand weg. Daß bei einiger Übung auch mit Lackmus Beobachtungen leidlich gute Resultate gaben, zeigt die Übereinstimmung bei beiden Farbstoffqualitäten. Dasselbe gilt für Natronlauge etc.

(Azolitmin.)

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{1}$ n.....	10	20	29	38	47	57	68	77·5	88	99
$\frac{1}{10}$	8	13	18	27	33	46	47	54	62	68
$\frac{1}{20}$	4	10	15	22	27	32	37	45	51	59
$\frac{1}{50}$	6	12	17	21	26	31	36	41	46	51
$\frac{1}{100}$	5	10	13	18	21	24	30	34	38	43
$\frac{1}{200}$	2	6	8	11	15	18·5	21	25	30	33

Die Konstante $k = \frac{H-h}{h} \cdot C$ (C in Äquivalenten gerechnet, also $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ etc.) ist für KOH bei

$\frac{1}{1}$ n.	$\frac{1}{10}$ n.	$\frac{1}{20}$ n.	$\frac{1}{50}$ n.	$\frac{1}{100}$ n.	$\frac{1}{200}$ n.
0·0100	0·0470	0·0340	0·0192	0·0132	0·0103

Bei Azolitmin ist die Färbung der feuchten Zone gegen die blaue Zone nur mäßig rotviolett (viel schwächer wie bei Kalium- und Natriumcarbonat), die Ablesung deshalb ziemlich scharf. Die blaue Zone ist oben dunkel und verblaßt nach unten um so stärker, je größer die Konzentration ist. Das eintauchende Ende ist wieder dunkler blau.

Natronlauge.

(Phenolphthalein; Biehler.)

feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{1}$ n.	{	10	20	29	38	47	57	65	75	84
		10	20	29	39	48	56	66	76	84
$\frac{1}{10}$	{	9	18	26	33	39	48	54	62	70
		9	18	26	33	40	49	55	63	70
$\frac{1}{20}$	{	9	15	22	30	36	43	50	56	65
		9	16	23	30	36	43	50	57	64
$\frac{1}{100}$	{	8	14	18	22	28	34	39	44	48
		7	13	18	22	28	35	39	45	52

(Lackmus; Biehler.)

feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{1}$ n.	{	10	19·5	29	38·5	46·5	56	65	74·5	82
		10	19	28	38	46	56	64	74	81
$\frac{1}{10}$	{	8·5	18	24	30	37	44	50	59	65
		9	16	23	29	37	43·5	50·5	60	68
$\frac{1}{20}$	{	9	15·5	21	28	34	40·5	47	53	60
		9	15	20	26	33	39	47	55	62
$\frac{1}{50}$		8	13	17	23	28	33	38	43	48
$\frac{1}{100}$	{	4	8	13	18	21·5	26·5	33	38	45
		5	9	14	19	23	28	33	38·5	45

(Curcuma; Biehler.)

feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{50}$ n.	8	12	18	23	27	32	38	42	46	51

(Azolitmin.)

feucht...	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
blau										
$\frac{1}{10}$ n....	9	14	22	27	40	43	50	56	64	71
$\frac{1}{50}$...	3	9	13	19	23	28	33	40	46	53
$\frac{1}{100}$...	3	7	11	15	20	23	28	32	37	43
$\frac{1}{200}$...	—	5	8	11	13	18	22	25	29	31

$\frac{H-h}{h} c$ für $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{200}$ ist 0·0409, 0·0340, 0·0132, 0·0111.

Die feuchte Zone hat bei Azolitmin fast keinen violetten Teil. Je stärker die Lösung ist, desto mehr ist der oberste Teil der blauen Zone dunkel, der untere lichter. Bei der $\frac{1}{10}$ -Lösung ist das obere dunkelblaue Band etwa 15 mm breit. Für Lackmus Phenolphthalein und Curcuma gilt dasselbe wie für Kaliumhydroxyd.

Rubidiumhydroxyd.

(Lackmus; Biehler.)

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{1}$ n.....	10	19·5	29	38	47	57	67	76	86	95
$\frac{1}{10}$	8	13	19	27	33	39	44	52	59	65
$\frac{1}{20}$	8	13	19	24	30	35	41	48	55	62
$\frac{1}{100}$	3	8	12	16	19	24	29	33	39	43

$\frac{H-h}{h} c$ für $c = \frac{1}{1}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{100}$ ist 0·052, 0·0538, 0·0306, 0·0132.

Lithiumhydroxyd.

(Lackmus; Biehler, Krause.)

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100		
In kohlen- säurefreier Atmosphäre	$\frac{1}{1}$ n.	Kr.	7	13	29·5	39	48·5	58	67	77	87	97
		B.	10	19	29	39	48	58	68	78	87	97
	$\frac{1}{10}$	B.	9	16	23	30	38	45	54	60	69	76
		Kr.	9	17·5	23	30	37·5	45	52	60	69	73
	$\frac{1}{20}$...	8	15	22	29	35	41	47	53	60	67
	$\frac{1}{100}$	B.	5	9	14	18	23	28	32	36	39	44
		Kr.	6	9	13·5	18	21	26	30·5	36	40	44

$\frac{H-h}{h} c$ für $c = \frac{1}{1}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{100}$ ist 0·0309, 0·0342, 0·0256, 0·0127.

Calciumhydroxyd.

(Lackmus; Krause, Biehler.)

Eine gesättigte Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})$ wurde titriert und dann entsprechend verdünnt (a in gewöhnlicher, b in kohlensäurefreier Luft).

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$1/22$ n., <i>b</i> , blau .	6	9	12	16	19	22	24	27	29	31	
$1/50$ <i>b</i>	{	6	10	14	17	20	24	27	29	32	35
		7	10	13	15·5	19	22	25·5	28	30	34
		7	10	13	16	18	22	25	27	30	33
$1/100$ {	<i>b</i>	4	8	11	13	17	19	21	24	27	29
		<i>a</i>	6	10	12	15	18	20	22	25	28

$1/50$ n. steigt also höher als $1/22$ n., während sonst die Säure oder Base mit größerer Konzentration auch höher steigt. Auch der geringe Abfall von $1/50$ zu $1/100$ ist ungewöhnlich.

$$\frac{H-h}{h} c \text{ für } 1/22, 1/50, 1/100 \text{ ist } 0\cdot109, 0\cdot0388, 0\cdot0216.$$

Baryt.

(Lackmus; Krause, Biehler.)

a in gewöhnlicher Atmosphäre, b in kohlensäurefreier Luft.

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$\frac{1}{10}$ n.	$\left\{ \begin{array}{l} b \\ a \end{array} \right\}$	7	11	17	21	26	30	35	39	42	45
		7	11	17	21	25	30	34	37·5	41	45
		9	14·5	19·5	24·5	29	33	37	39·5	43·5	47·5
$\frac{1}{20}$	b	6	9·5	15	20	25	29	33	36	39·5	42·5
$\frac{1}{50}$	$b \left\{ \begin{array}{l} 5 \\ 7 \end{array} \right.$	5	8	11	14	17·5	19·5	22·5	25	28	31
		7	11	14	18	20·5	23·5	26·5	29	32	35
$\frac{1}{100}$	$b \left\{ \begin{array}{l} 5 \\ 6 \end{array} \right.$	5	8	10	13	16	19	23	27	29	31
		6	9	12	15·5	18·5	21·5	24	27·5	30	32·5

Der Apparat, der für die Versuche in kohlensäurefreier Luft verwendet wurde, war folgender: In einem geräumigen Glaszylinder, der durch eine Glasplatte verschlossen werden konnte, stand das Stativ mit Lackmustrifen. In diesen Zylinder wurde nun ungefähr das vier- bis fünffache Volum Luft, die durch zwei

Waschflaschen mit KOH strich, eingeleitet. Nun wurden rasch die Lösungen hineingestellt und die Glasplatte aufgelegt.

$$\frac{H-h}{h} c \text{ für } \frac{1}{10}, \frac{1}{20}, \frac{1}{50} \text{ und } \frac{1}{100} \text{ ist } 0.118, 0.0621, 0.040, 0.021.$$

Äthylamin.

(Lackmus.)

feuchte Grenze..	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{10}$ n.....	18	18	40	46	53	61	70	78	87
$\frac{1}{20}$ {	16	22	31	41	48	57	64	—	83
	—	24	33	41	48	58	66	74	83
$\frac{1}{100}$ {	10	15	22	26	33	41	47	54	60
	—	15	22	26	35	42	47	53	58

$$\frac{H-h}{h} c \text{ für } c = \frac{1}{1}, \frac{1}{20} \text{ und } \frac{1}{100} \text{ ist } 0.0149, 0.0102, 0.0069.$$

Ammoniak.¹

(Lackmus; Krause, Biehler, Skraup.)

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
blau											
$\frac{1}{10}$ n. {	B.	10	15	25	30	40	46.5	50	70	74	78 ²
	Skr.	—	—	28	38	45	53	60	65	71	76
$\frac{1}{20}$ {	Kr.	10	18	29	39	46	54	60	66	73.5	84 ²
	»	—	—	—	38	46	55	63	70	74	78
	Skr.	10	18	27.5	35	41	49	54	61.5	73	86 ²
	B.	8	18	30	40	48	55	60	68	77	88 ²
$\frac{1}{50}$	Skr.	—	—	—	32	46	45	50	54	58	62
$\frac{1}{100}$ {	B.	8	14	21	27	32	37.5	40.5	45	48	50 ²
	Skr.	—	15	20	26	32	35	40	43	46	49

$$\frac{H-h}{h} c \text{ für } c = \frac{1}{10}, \frac{1}{20}, \frac{1}{50}, \frac{1}{100} \text{ ist } 0.0298, 0.0095, 0.0122, 0.0104.$$

¹ Die Grenzen sind besonders bei den konzentrierteren Lösungen recht unscharf.

² Es wurde in abgedeckter flacher Schale gearbeitet.

III. Salze.

NaCl.

(Lackmus; Biehler.)

Das zu diesem Versuche verwendete Salz wurde dargestellt, indem eine gesättigte Lösung von käuflichem, chemisch reinem NaCl mit konzentrierter Salzsäure zweimal gefällt, das Salz abgenutscht und bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion mit Alkohol (frisch destilliert) gewaschen wurde. Nun wurde in Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt, abgenutscht und nach vollständigem Absaugen im Vakuum bei 100° vier Stunden getrocknet.

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
sehr schwach blau										
$\frac{1}{1}$ n.....	—	—	—	25	30	35	42	45	58	64
$\frac{1}{10}$	—	—	—	—	—	35	43	50	56	70
$\frac{1}{100}$	—	—	—	—	—	52	56	60?	70?	80?

Ein Unterschied in der Färbung des oberen und des unteren Teiles des Streifens ist in allen Verdünnungen zu sehen, jedoch sind diese Grenzen von rot zu blau, besonders bei geringerer Konzentration, äußerst unscharf.

Auffallenderweise nimmt der in die Lösung selbst eingetauchte Teil des Streifens allmählich eine rote Färbung an.

$\frac{1}{1}$ -, $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ n.-Lösungen wurden in 3 cm breiten, in Zentimeter eingeteilten Papierstreifen aufsteigen gelassen und, sobald die Flüssigkeit 100 erreicht hatte, rasch bei den einzelnen Grenzen durchschnitten. Die so erhaltenen Teile des Streifens wurden nun mit je 2 cm³ H₂O in der Wärme ausgelaut, abgegossen und auf Uhrgläsern die Cl-Reaktion mit AgNO₃ und HNO₃ geprüft. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade zeigte sich bei ein und derselben Konzentration kein Unterschied zwischen den einzelnen Zonen.

Kaliumsulfat (8.1 g in 100 cm³).

Beim Aufsteigen in Lackmuspapier zeigt sich nach der »feuchten« Zone eine etwas dunklere violettrote. Wenn die

Flüssigkeit bis 100 *mm* gestiegen ist, zeigt sich bei der $\frac{1}{1}$ n.-Lösung bis 20 *mm* deutliche Verfärbung in Blau, bei $\frac{1}{10}$ n. ist die Erscheinung kaum, bei $\frac{1}{100}$ n. gar nicht wahrnehmbar.

Bei $\frac{1}{1}$ n. ist bei 0 ein deutliches blaues Band zu sehen. Der in die Flüssigkeit eintauchende Teil ist bei $\frac{1}{1}$ n. merklich röter, bei $\frac{1}{10}$ n. ist auch noch kleiner Farbenunterschied zu sehen, bei $\frac{1}{100}$ n. nicht.

Nach dem Aufsteigen in ungefärbtem Papier (10 *cm* breit), das, mit Wasser digeriert, an dieses keine Schwefelsäure abgab, wurde rasch in Streifen geschnitten, welche den Höhen 90 bis 100 etc. entsprachen.

Sowohl bei einer $\frac{1}{10}$ - wie einer $\frac{1}{100}$ n.-Lösung zeigte sich, daß bei gleichmäßigem Auslegen die verschiedenen Streifen die gleiche Reaktion mit Bariumchlorid gaben. Eine Adsorption des Salzes durch das Papier ist demnach nicht zu konstatieren.

Chlorammon.

(Umkrystallisiert, mit Alkoholäther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Lackmus; Biehler.)

Grenzen zwischen feucht und blau sind bei allen Konzentrationen, $\frac{1}{1}$ -, $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ n., äußerst unscharf, wenn auch, besonders bei der $\frac{1}{1}$ n., eine rötliche Färbung im oberen Teile von einer bläulichen im unteren Teile deutlich zu unterscheiden ist. Das in die Lösung tauchende Ende verändert seine Färbung nicht.

Magnesiumchlorid.

(Lackmus.)

Untersucht $\frac{1}{1}$ -, $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ n.-Lösungen. Beim Aufstieg zeigten die von der Flüssigkeit durchtränkten Streifen in der Zone oben eine merkliche bläuliche Färbung. Diese ist schwächer wie bei Kochsalz. Das eintauchende Ende ist sehr schwach, doch deutlich röter wie der angrenzende Teil der in der Luft steht.

Natriumacetat.

(Lackmus.)

Untersucht $\frac{1}{1}$ -, $\frac{1}{10}$ -, $\frac{1}{100}$ n. Nur die $\frac{1}{1}$ n. gab leichte Farbenänderung in blau, die beim Aufsteigen bis 100 ungefähr

bis 90 *mm* reichte. Mit der Zeit wurde auch der $\frac{1}{10}$ n.-Streifen sehr schwach blau, der $\frac{1}{100}$ n.-Streifen nicht.

Kaliumchromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 = 9.721 \text{ g in } 100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

(Azolitmin.)

Beim Aufsteigen der Normallösung in Lackmuspapier wird dieses braungrün, die nachsteigenden Schichten sind grün, beide Schichten wandern nach oben. Erst bei 70 *mm* sieht man eine schmale »feuchte« Zone. Bei der $\frac{1}{10}$ n.-Lösung ist die Farbenänderung ähnlich. Nach der feuchten Zone kommt eine olivgrüne, dann eine gelbgrüne. Bei der $\frac{1}{100}$ n.-Lösung tritt Verfärbung nicht ein.

Als das Wasser bis 100 gestiegen war, wurde rasch abgetrocknet und in Silbernitrat gelegt; es trat Rotfärbung bis zum Ende der farbigen Zone ein. Das eingetauchte Ende in der $\frac{1}{100}$ n.-Lösung wurde schwach rot.

Wasser 100.....	$\frac{1}{1}$ n.	$\frac{1}{10}$ n.	$\frac{1}{100}$ n.
Färbung bis	fast 100	95	90
Silberreaktion.....	100	95	90

Kaliumbichromat.

(Azolitmin.)

Beim Aufsteigen der $\frac{1}{10}$ n.-Lösung wird Lackmuspapier gelb mit bräunlichem Stich, von der $\frac{1}{100}$ n. fast nicht gefärbt. Das untere Ende der feuchten Zone ist sehr schwer zu erkennen. Silberreaktion wurde wie oben ausgeführt.

Wasser 100.....	$\frac{1}{10}$ n.	$\frac{1}{50}$ n.	$\frac{1}{100}$ n.
Färbige Zone.....	95, 97	92	93
Silberreaktion	92, 98	93	90, 95

Beim Aufstieg der $\frac{1}{100}$ n.-Lösung wurde der untere Teil anfangs schwach, später deutlich rot, der obere Teil leicht blau.

Auch bei den beiden Chromaten steigt das gelöste Salz mit dem Wasser fast gleich hoch.

Kaliumcarbonat.

(Azolitmin.)

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{1}$ n. blau.....	10	20	30	40	49·5	60	70	80	—	—
$\frac{1}{10}$	9·5	18	23·5	30	37	43	53	—	67	74
$\frac{1}{20}$	8	15	22	30	37	43	51	57	62	66
$\frac{1}{50}$	7	11	18	24	30	35	43	48	53	59
$\frac{1}{100}$	5	7	11	18	22	27	32	36·5	42	48
$\frac{1}{200}$	2	6	8	11·5	15	18	20·5	24·5	28	30

Zwischen der feuchten Zone und der blauen schiebt sich von etwa der zweiten Hälfte des Steigens eine violette Zone ein, die besonders bei den mittleren Konzentrationen das Ablesen erschwert. Die blaue Zone wird nach unten zu lichter, doch weniger stark wie bei Kaliumhydroxyd, und zwar in dem Maße, als die Konzentration wächst. Das in Wasser tauchende Ende ist dunkler gefärbt als die Nachbarzone in freier Luft.

Während bei größerer Konzentration die Steighöhen erheblich größer sind als bei gleichnormaler Kalilauge, werden die Differenzen immer kleiner, wenn die Konzentration abnimmt. Bei $\frac{1}{200}$ n.-Lösungen ist ein Unterschied eben nur zu bemerken. Es läßt dies darauf schließen, daß eine $\frac{1}{200}$ n.-Lösung praktisch vollständig hydrolytisch zerlegt ist.

Natriumcarbonat.

(Azolitmin.)

feucht... blau	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{1}$ n....	steigt ebenso hoch wie Wasser bis zum Schlusse									
$\frac{1}{10}$...	9	17	24	30	38	46	53	61	68	76
$\frac{1}{20}$..	8	13	21	28	35	42	48	55	62	69
$\frac{1}{50}$...	5	11	16	25	31	37	45	50	57	68
$\frac{1}{100}$...	3	6	12	19	23	30	34	38	46	52
$\frac{1}{200}$...	—	5	7	8	—	18	22	24	28	32

Bei $\frac{1}{1}$ n. ist die obere blaue Zone scharf wagrecht, bei verdünnten unregelmäßiger. Bei diesen ist die Blaufärbung aber viel dunkler als unten, der Unterschied ist bei steigender Konzentration größer. Mitunter sieht man ganz oben ein schmales

dunkelblaues Band. Die feuchte Zone hat gegen unten einen violetten Stich, der beim Aufsteigen von NaOH nicht zu sehen ist. Das eintauchende Ende ist dunkler als die Nachbarzone.

Auch beim Natriumcarbonat nähert sich mit wachsender Verdünnung die Steighöhe äquivalenter Natriumhydroxydlösung, welche bei $\frac{1}{200}$ n. auf 31 steigt.

Es sei aber bemerkt, daß die Blaufärbung beim Carbonat weniger intensiv ist wie beim äquivalenten Hydroxyd. Dasselbe gilt für Kaliumcarbonat und Hydroxyd.

Dinatriumphosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

(Azolitmin.)

Wie bei Borax wurde für die Normallösung das halbe Mol gerechnet. Wegen der geringen Löslichkeit war die stärkste Lösung $\frac{1}{10}$ n.

feucht.....	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{50}$ n. ..	18	26	34	43	52	60	69	78	86
blau { $\frac{1}{10}$.. —	29	36	42	50	58	66	75	81	
$\frac{1}{100}$.. —	20	22	28	31	35	41	47	51	
$\frac{1}{200}$.. 4	9	12	18	21	25	28	31	36	

Beim Eintauchen in Silbernitrat war nur bei der $\frac{1}{5}$ - und $\frac{1}{10}$ n.-Lösung im blauen Teil ein Umschlag in Gelb zu sehen.

Die in Wasser tauchenden Enden färbten sich im Verlaufe des Steigens intensiv blau.

Nach diesen Zahlen kann angenommen werden, daß das Salz in $\frac{1}{200}$ n.-Lösung fast vollkommen hydrolysiert ist. Siehe Borax, Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd.

Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Um mit den basischen Hydroxyden vergleichbare Lösungen zu haben, wurde für die Normallösung ein halbes Molekulargewicht des Salzes gerechnet. Infolge der geringen Löslichkeit wurde als stärkste Lösung die $\frac{1}{10}$ n.-Lösung gleich

$\frac{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}}{20}$ genommen. Es wurde Azolitminpapier und

Curcupapier verwendet. Da letzteres sehr wenig scharfe Grenzen gibt, waren mit ihm nur bei der $\frac{1}{10}$ n.-Lösung

Messungen möglich. Auch bei Azolitmin ist die Ablesung bei größerer Verdünnung sehr schwierig. Die Streifen sind, von unten gerechnet, deutlich blau, gegen das Feuchte zu violett. Um besser vergleichen zu können, wurden gleichzeitig Streifen beobachtet, in die reines Wasser aufstieg. Das eintauchende Ende war bei der $\frac{1}{100}$ n.-Lösung schwach violett gefärbt.

	$\frac{1}{10}$ n.-Lösung								
feucht	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Azolitmin, blau	10	20	28	35	43	52	61	70	82
Curcuma, braun	—	—	25	30	45	50	60	70	76

	$\frac{1}{50}$ n.-Lösung								
Azolitmin, violett	12	20	30	35	45	53	60	68	77

	$\frac{1}{100}$ n.-Lösung								
Azolitmin, violett	12	20	25	30	40	45	50	58	63

Es wurde endlich das Aufsteigen von $\frac{1}{10}$ n.-Borax mit dem von $\frac{1}{10}$ n.-NaOH mit Curcumapapier verglichen. Bei Borax ist, von unten gerechnet, die Braunfärbung stark, gegen die Grenze von »feucht« lichtbraun. Bei der Lauge ist umgekehrt gerade oben die Färbung stark braun, gegen unten wird sie lichter. Bei Borax ist das eintauchende Ende lichter, bei Natronlauge dunkler als die Nachbarzone in freier Luft.

feucht	30	40	50	60	70	80	90	100
Borax	—	30	35	40	52	60	70	76
NaOH	20	25	30	38	44	51	59	63

Da $\frac{1}{100}$ n.-Natronlauge bis 43 und Natriumcarbonat bis 52 steigt, ist anzunehmen, daß Borax weniger hydrolysiert ist als das Carbonat.

Bleizucker (käufliches Präparat).

(Azolitmin.)

Die normale Lösung steigt (infolge der großen Konzentration sehr langsam), ohne eine »feuchte« Zone zu zeigen, unter Blaufärbung auf. Bei den verdünnteren sieht man unter der feuchten Zone eine deutlich rote und unter dieser eine ganz

deutlich blaue, welche bis zum Flüssigkeitsspiegel geht. Werden die Streifen, sobald 100 *mm* erreicht sind, rasch mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht, so tritt die Braunschwarzfärbung nur so weit auf, als die blaue Zone sich erstreckte. Die mit der Verdünnung fortschreitende Hydrolyse zeigt sich hier sehr auffallend. Es sei noch bemerkt, daß, wenn Stücke des Azolitminpapiers in die Lösungen ganz eingetaucht werden, die $\frac{1}{1}$ n. das Papier stark, die $\frac{1}{10}$ n. schwach blau färbt, die verdünnteren gar nicht.

												SH ₂ - Reaktion
feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$\frac{1}{1}$ n.	{ rot	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	{ blau	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{1}{10}$	{ rot	—	—	—	30	40	50	55	62	75	82
	{ blau			14	22	25	35	39	44	56	61
$\frac{1}{20}$ ¹	{ rot			20	28	35	42	50	55	62	70
	{ blau			12	16	20	24	30	35	40	45
$\frac{1}{100}$	{ rot	—	—	—	13	20	25	30	32	38	44
	{ blau	—	—	—	4	5	7	8	9	11	13
	{ rot ¹	—	—	—	—	20	25	30	36	41	46
	{ blau	—	—	—	—	6	7	8	9	10	12
$\frac{1}{1000}$	{ rot	—	—	—	—	—	5	8	8	8	
	{ blau	—	—	—	—	—	1	1	1	1	1

Als die Lösungen in ungefärbtem Papier bis 100 *mm* aufsteigen, war die Färbung mit SH₂ etwas höher.

$\frac{1}{10}$ n.	$\frac{1}{20}$ n.	$\frac{1}{100}$ n.	$\frac{1}{1000}$ n.
66	52		25
65		14	

Beim Bleizucker ist die Rotfärbung bei den konzentrierteren Lösungen etwas niedriger, bei den $\frac{1}{100}$ n. etwas höher als bei äquivalenter freier Essigsäure.

Bleinitrat.

Das käufliche Präparat wurde unter Zusatz von etwas Salpetersäure in heißem Wasser gelöst, durch rasches Abkühlen

¹ Diese Messungen wurden von Herrn Biehler ausgeführt.

als Krystallmehl abgeschieden, abgesaugt, mit Wasser, dann Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet.

										Bräunung durch SH_2 bis
feucht.....	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$\frac{1}{2}$ n., rot.....	—	28	36	43	52	59	69	76	85	85
$\frac{1}{10}$	16	23	30	36	42	49	56	62	68	68
$\frac{1}{100}$	—	3	8	9	10	12	14	16	19	18

Bei der $\frac{1}{2}$ n.-Lösung war über der braunen Schwefelblei-zone ein schmales, deutlich rotes Band zu sehen.

Bei der $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ n.-Lösung war über der roten Zone eine schwach blaue zu sehen, bei der $\frac{1}{10}$ n. ziemlich, bei der $\frac{1}{100}$ n. wenig deutlich. Das Ende dieser Zone war undeutlich, bei der $\frac{1}{10}$ n.-Lösung war sie aber 8 mm, bei der $\frac{1}{100}$ n. 30 bis 60 mm breit.

Bei der $\frac{1}{100}$ n.-Lösung ist die rote Zone ungefähr ebenso hoch wie die einer äquivalenten Schwefelsäure.

Kupfersulfat.

Die saure obere Grenze ist hier ziemlich undeutlich.

Lackmus, das Salz reagiert nicht auf Kongo.

Nach dem Aufsteigen auf 100 kam das Papier in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre. Die Braunfärbung trat nicht bis zur obersten Grenze des Roten ein, über der braunen Schicht war eine gelbe, ober dieser war die rote zu sehen. Die gelbe Zone war bei $\frac{1}{10}$ n.-Lösung sehr schmal, bei der $\frac{1}{100}$ n. etwa 8 mm.

										SH_2 - Braunfärbung
feucht.....	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$\frac{1}{10}$ n., rot.....	{ —	26	35	42	49	57	64	71	79 ¹	78
	{ —	—	—	—	—	—	—	67	72 ²	72
$\frac{1}{100}$ »	{ 7	9	11	13	15	20	25	28	35 ¹	22
	{ 5	7	8	10	15	16	22	30	33 ¹	22

Beim Kupfersulfat ist die Rotfärbung höher wie bei äqui-valenter Schwefelsäure.

¹ Lackmus; hier war die rote Grenze sehr unscharf, etwas schärfer ist sie bei Azolitmin.

Cadmiumjodid.

(Lackmus.)

Untersucht $1/1$ -, $1/10$ -, $1/100$ n.-Lösung. Unterschied zwischen feucht und sauer nicht wahrnehmbar. Bei der $1/1$ n.-Lösung zeigte sich bei 0 bald ein blauer Streif, der allmählich breiter wurde (bis 3 mm), bei $1/10$ n. und bei $1/100$ n. immer viel später und schwächer.

Als die Flüssigkeit auf 100 mm gestiegen war, entstand beim Einhängen in Schwefelwasserstoffgas Gelbfärbung bei

$1/1$ n.	$1/10$ n.	$1/100$ n.
bis 95	80	30 mm

Die in die Flüssigkeit tauchenden Enden sind mehr rötlich gefärbt als die unmittelbar daneben in Luft hängenden Zonen. Auch nach der Behandlung mit SH_2 ist der Farbenunterschied bei $1/1$ n. und $1/10$ n. noch zu sehen.

Beim Aufsteigen ist wie in anderen Fällen wahrzunehmen, daß die $1/1$ n.-Lösung am langsamsten, die $1/100$ n. am raschesten steigt. Nach gleichen Zeiten war die Flüssigkeit aufgestiegen bei

$1/100$ n.	$1/10$ n.	$1/1$ n.
auf 80	73	68 mm
100	90	85

Quecksilbercyanid.

(Lackmus.)

Untersucht $1/1$ -, $1/20$ -, $1/100$ n.-Lösung. Beim Aufsteigen saure Färbung nicht wahrnehmbar. In der Mitte des Streifens leicht violette Verfärbung, die etwa bis 80 bis 85 reichte, als der Aufstieg bis 100 mm gegangen war.

Das in Wasser eintauchende Ende der $1/100$ n.-Lösung war rötlicher gefärbt als bei den anderen.

Schwefelwasserstoff bräunte:

$1/1$ n.	$1/20$ n.	$1/100$ n.
bis 95	92	88 mm

Versuche mit Nichtelektrolyten.

Von Elektrolyten werden die Säuren und Basen von Papier merklich adsorbiert, Salze nur dann, wenn sie in Lösung hydrolysiert sind. Es schien von Interesse, auch Nichtelektrolyte auf ihr Verhalten zu prüfen. Es waren nur solche verwendbar, die irgendeine auffällige Farbenerscheinung liefern. Vorläufig wurden Traubenzucker und Antipyrin untersucht.

Bei Traubenzucker wurde die Reaktion mit Fehling'scher Lösung und die Molisch'sche Reaktion mit Thymol und Schwefelsäure verwendet. Letztere ist bei sehr großen Verdünnungen empfindlicher.

Die ungefärbten Papierstreifen, in welche die Lösungen bis 100 *mm* aufgestiegen waren, wurden rasch in 10 *mm* hohe Stücke zerschnitten, diese in der Kälte mit Wasser ausgelaugt und dieses sodann geprüft. Gleichzeitig wurde ein ebenso großer Streifen des trocken gebliebenen Endes untersucht.

Beim Antipyrin zeigte sich die Reaktion mit Eisenchlorid empfindlicher als die mit salpetriger Säure, sie war aber auch nur bei $\frac{1}{50}$ n.-Lösungen merklich.

Bei allen Konzentrationen (Zucker bis $\frac{1}{100}$ n., Antipyrin bis $\frac{1}{20}$ n.) zeigten auch die obersten Streifen 90 bis 100 dieselbe Farbenreaktion wie die mittleren und untersten. Die trockenen Stellen der Zuckerstreifen gaben, mit Fehling'scher Lösung und mit Thymol geprüft, wohl auch Reaktion, aber viel schwächere als die angrenzende feuchte Zone.

Endlich wurde auch ein Kolloid, und zwar das nach der österreichischen Pharmakopöe hergestellte dialysierte Eisenhydroxyd untersucht. Die unverdünnte Lösung stieg so gut wie nicht auf. Nach 10 Minuten war das braune Kolloid bis auf 3 *mm*, das Wasser nur bis 6 *mm* gestiegen. Bei der $\frac{1}{10}$ n.- und der $\frac{1}{100}$ n.-Lösung trat Aufstieg ein und ungefähr in gewöhnlichem Tempo. Für 100 *mm* Wasseraufstieg stieg das braune Kolloid auf 40, beziehungsweise 13 *mm*. Rotfärbung des Azolitminpapiers war im ersten Falle bis 12, im letzteren bis 3 *mm* eingetreten.

Daß Kolloide in konzentrierter Lösung das Aufsteigen verhindern, in verdünnter Lösung aber der Regelmäßigkeit

folgen, nach welcher mit Abnahme der Konzentration eine Abnahme des Steigens verbunden ist, verdient eine weitere Untersuchung.

IV. Physikalische Einflüsse auf die Adsorption.

Adsorption bei allseitiger Berührung.

Bei diesen Versuchen handelte es sich vornehmlich, festzustellen, ob unter den im Untertitel genannten Bedingungen dieselben Unterschiede zwischen starken und schwachen Säuren sowie zwischen starken Säuren und Basen bestehen wie bei den Steigversuchen. Sie wurden deshalb auch nur mit typischen Stoffen, d. i. Salz- und Essigsäure sowie Kaliumhydroxyd, und nur mit jenen Konzentrationen ausgeführt, bei welchen die Steigversuche erhebliche Unterschiede ergeben hatten. Auf Konzentrationen von $\frac{1}{100}$ n. mußte von vornherein verzichtet werden und auch bei den etwas stärkeren Konzentrationen $\frac{1}{50}$ n. und $\frac{1}{10}$ n. waren wegen Versuchsfehlern genauere Zahlen nicht zu erwarten. In jedem einzelnen Falle wurden 750 cm^2 des Papierses in 5 cm hohe und 1 cm breite Streifen vertikal stehend in Pulvergläser locker geschichtet, mit je 150 cm^3 von je $\frac{1}{10}$ n. und $\frac{1}{50}$ n. KOH, ClH und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ übergossen. Die Dimensionen waren so gewählt, daß die Flüssigkeit etwa 5 mm das Papier überdeckte.

Die $\frac{1}{10}$ n.-Kalilauge wurde sofort nach dem Eingießen, die $\frac{1}{50}$ n. nach sehr kurzer Zeit gelb gefärbt.

Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden, innerhalb welcher Zeit ab und zu umgeschüttelt worden war, wurden je 10 cm^3 zurücktitriert, ebenso nach 6 und 21 Stunden.

Als Indikator wurde Curcumatinktur gewählt, die sich bei so verdünnten Lösungen noch am brauchbarsten erwiesen hat.

In folgender Tabelle sind die eingetretenen Veränderungen derart angegeben, daß berechnet ist, wie viel Kubikzentimeter der ursprünglichen Lösung nach der angegebenen Zeit in 10 cm^3 nicht mehr nachzuweisen sind.

Je 10 cm^3	$1\frac{1}{2}$	6	21 Stunden
Kalilauge, $\frac{1}{50}$ n.	4	5.5	6.5
$\frac{1}{10}$	1.6	2.6	2.6
Salzsäure, $\frac{1}{50}$	3.7	3.8	4.1
$\frac{1}{10}$	0.6	0.9	1.1
Essigsäure, $\frac{1}{50}$	1.2	1.5	1.7
$\frac{1}{10}$	0.9	0.8	0.8

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß bei den gewählten Konzentrationen das Gleichgewicht sich bei den zwei Säuren früher einstellt wie bei der Kalilauge und bei den $\frac{1}{10}$ n.-Lösungen rascher wie bei den $\frac{1}{50}$ n.-Lösungen.

Die Daten aus den Versuchen nach $1\frac{1}{2}$ Stunden sind wegen der relativ kurzen Zeit den Zahlen aus den Steigversuchen am besten vergleichbar. Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen geben ohne weiteres das Verhältnis, wie sich bei den einzelnen gelösten Stoffen diese zwischen Papier und Lösung verteilt haben.

Die bei $1\frac{1}{2}$ stündiger Dauer erhaltenen Zahlen stimmen mit jenen aus den Steigversuchen nur teilweise überein. Denn während bei diesen bei gleicher Konzentration Kalilauge mehr Papierfläche braucht als Salzsäure, ist dieses Verhältnis bei allseitiger Berührung umgekehrt.

Bei der Kalilauge zeigt die Gelbfärbung an, daß neben der Adsorption auch noch chemische Vorgänge eine Rolle spielen; möglicherweise wird der letztere Einfluß bei sehr kurzer Versuchsdauer einzuschränken sein.

Bei den beiden Säuren, bei welchen chemische Prozesse eher ausgeschlossen werden können, ergibt sich bessere Übereinstimmung.

	HCl	$C_2H_4O_2$
$\frac{1}{50}$ n.-Lösung	3.7	1.2
$\frac{1}{10}$ »	0.6	0.9

$\frac{1}{50}$ n.-Salzsäure wird von derselben Papierfläche stärker absorbiert als Essigsäure, sie muß also bei Steigversuchen

weniger hoch ansteigen, was den gemachten Erfahrungen entspricht.

Bei den Steigversuchen war das Verhältnis

	HCl	C ₂ H ₄ O ₂
für 1/50 n.-Lösung	34	66

Aus den Adsorptionsversuchen rechnet sich, auf dieselben Salzsäuremengen umgerechnet,

	HCl	C ₂ H ₄ O ₂
für 1/50 n.-Lösung	34	100

Für die 1/10 Lösung besteht aber keine Übereinstimmung beider Versuchsreihen.

Adsorption in anderen Medien.

Bei diesen Versuchen handelte es sich vornehmlich darum, festzustellen, ob die auffälligsten Erscheinungen, wie sie bei Papier zu beobachten sind, auch bei jenen auftreten. Das ist vor allem, ob gleichstarke Säuren und Alkalien verschieden weit transportiert werden und ob auch bei Säuren verschiedener Stärke sich dieselben Unterschiede zeigen. Verschiedene experimentelle Schwierigkeiten ließen irgend genauere Messungen nicht zu.

So ist in Seide und Watte (Flanell) das Aufsteigen viel langsamer als in Papier und infolgedessen fällt der aus der Verdunstung erwachsende Fehler hier noch viel mehr ins Gewicht. (Es sei bemerkt, daß diese Versuche in das Anfangsstadium der Untersuchung fallen, in welchem die verschiedenen Fehlerquellen nicht genauer bekannt waren.) Das Aufsteigen ging auch nach sorgfältigem Waschen mit Seife und Wasser über 55 *mm* selten hinaus und war in der Regel niedriger. Es zeigte sich, daß hier der Indikator auch von Einfluß ist. So ließ Schafwollflanell, der mit Lackmus gefärbt war, Wasser bis über 60 *mm* steigen, mit Kongo gefärbt trat Aufsteigen überhaupt nicht ein.

Aus den beobachteten Zahlen seien nur jene angegeben, die sich für ein Aufsteigen bis 36 *mm* feucht beziehen und welche des Vergleiches halber auf 100 *mm* umgerechnet sind.

	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$ n.-Cl	Auf 100 umgerechnet				
Seide (Lackmus)	30	15	8	3	2	86	43	23	8	6

$\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4	$\frac{1}{10}$ n. Essigsäure	$\frac{1}{100}$ n. KOH	Auf 100 umgerechnet			
16	19	3	45	54	8	

Mit Kongo gefärbte Seide gab wie das Papier um einige Millimeter niedrigere Steighöhen der Säuren.

Ein Vergleich zeigt, daß auch hier $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure und Schwefelsäure ziemlich gleich, Essigsäure höher steigt, daß $\frac{1}{100}$ n.-Salzsäure weniger hoch steigt wie $\frac{1}{100}$ n.-KOH, ganz so wie beim Papier.

Die Steighöhen der gelösten Stoffe sind in Seide kleiner als in Papier.

Mit Schafwolle gelangen nur einzelne Steigversuche. Sie gaben ungefähr dieselben Höhen wie die in der Seide.

Mit Gips und Ton wurden Steigversuche nicht in Längsstücken, sondern nur in Platten nach der Holmgren'schen Anordnung vom Kreismittelpunkte vorgenommen. Passende Tonstreifen waren nicht zu beschaffen. In Gipsstreifen, die im Institut angefertigt wurden, war der Aufstieg ganz zu Anfang sehr rasch, verlangsamte sich aber ganz auffallend. Infolgedessen wurde auch bei Gips ausschließlich das konzentrische Eindringen vorgenommen. Um sekundäre Einflüsse möglichst auszuschließen, wurden die zu vergleichenden Lösungen in ein und dieselbe Gipsplatte, und zwar möglichst in ihre mittlere Fläche gebracht.

Bei mit Kongo gefärbtem Gips verschwindet die Blaufärbung sehr rasch, bei der $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure früher, bevor der feuchtrote Ring sein Ende erreicht hatte. Bei mit Lackmus gefärbten Gipsplatten trat eine dieser ähnliche Erscheinung nicht auf. In allen Fällen wurden, um die Messungsfehler zu vermindern, die Durchmesser gemessen. Um Vergleiche zu ermöglichen, wurde auf 100 *mm* Wassersteigradius umgerechnet.

		Durchmesser in Millimetern		Farbenänderung für 100 mm Wasseranstieg
		feucht	blau	
Gips, Kongo,	$\frac{1}{100}$ n.-HCl . . .	29	11	37
	$\frac{1}{50}$ »	26	13	50
	$\frac{1}{20}$ »	32	19	59
» Lackmus,	$\frac{1}{10}$ »	36	22	61
	$\frac{1}{10}$ Essigs. .	39	35	89
	$\frac{1}{100}$ KOH . .	24·5	13	52
	$\frac{1}{100}$ NaOH .	20	10	50
	$\frac{1}{100}$ HCl . .	29	8	27

Auch hier zeigt sich, daß mit fallenden Konzentrationen die Steighöhen abnehmen und zwischen Säuren und Basen sind der Richtung nach dieselben Unterschiede wie beim Papier.

Bei Tonplatten trat das Verblassen des Kongofarbumschlages nicht ein, doch waren auch hier die Erscheinungen bei Lackmus deutlicher zu sehen als bei Kongo.

Kongo,	$\frac{1}{20}$ n.-HCl	{ 16·5	11·5	69
		{ 20·5	14	67
	$\frac{1}{50}$ »	14·5	9	62
	$\frac{1}{100}$ »	{ 19	9·5	50
		{ 15·5	8	54
$\frac{1}{10}$ Essigsäure . .	{	29·5	29	89
		26·5	27	90
	{	19·5	16·5	84
		23·5	20·5	84
		18·5	16·5	88
$\frac{1}{20}$ »	{	22	15·5	70
		23	17	73
	{	19	9·5	50
		20	10·5	52
		25	12	48
Lackmus, $\frac{1}{100}$ »	{	24	11	46
		24	11·5	48
		22	10	46
	{	19	9·5	50
		20	10·5	52
$\frac{1}{100}$ NaOH	{	20	12	60
		23	15	65

Auch aus den Zahlen für Ton geht hervor, daß Konzentrationsabnahme sich ganz so äußert wie bei Papier und daß auch in Ton Alkalien weiter steigen wie starke Säuren, schwache Säuren weiter wie starke.

Aufstieg von $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure in Papier mit verschiedenen Indikatoren.

Aus den früher mitgeteilten Tabellen geht schon hervor, daß die Verschiedenheit des Indikators auf die Steighöhe von Säuren und Basen einen sehr geringen Einfluß hat. Es seien hier noch kurz Versuche angeführt, die zur speziellen Prüfung dieser Frage angestellt worden waren. Auch aus diesen geht hervor, daß bei Säuren die Kongoreaktion gegenüber der von Lackmus zurückbleibt, was die geringere Empfindlichkeit von Kongo erklärt.

1. Mit neutralem Lackmus sehr leicht gefärbt durch Eintauchen.

2. Mit 1% Kongolösung gefärbt durch Bepinseln auf beiden Seiten.

3. Weiß mit drei Längsstrichen von $\frac{1}{2}\%$ Kongolösung.

feucht.....	20	30	40	50	60	70	80	90	100
sauer 1.....	10	21	30	36	43	50	56	63	70
2.....	12	20	26	33	38	44	53	59	65
3.....	10	18	25	34	41	48	54	61	67

Versuche mit derselben Papiersorte von verschiedener physikalischer und sonstiger Beschaffenheit.

Die Papierstreifen waren mit Azolitmin gefärbt. Streifen 1 war das unveränderte gefärbte Papier. Streifen 2 wurde zwischen Papier mit einem Achatpistill geglättet und zusammengedrückt, so daß die Dicke auf nahezu ein Drittel sank. Aufgestiegen $\frac{1}{100}$ -Salzsäure.

feucht.....	20	30	40	50	60	70	80	90	100
rot { 1.....	3	5	8	9	12	15	17	19	22
2.....	5	8	10	12	14	17	19	21	24

Die Unterschiede sind gering; es zeigt sich daher, daß bei der Herrichtung der Papiere eingetretene mechanische Veränderungen von keinem merklichen Einflusse sein können. Dagegen war die Steigzeit in dichterem Papier (18 Minuten) größer wie in nicht zusammengepreßtem (15 Minuten).

Der Wassergehalt hat, wenigstens bei Versuchen in freier Luft, keinen Einfluß. Streifen 1 war das gewöhnliche Papier, 2 war vorher 2 Stunden in einem feuchten Raume, 3 vorher 2 Stunden bei 100° im Vakuum (Azolitmin), $\frac{1}{100}$ n.-HCl.

feucht.....	20	30	40	50	60	70	80	90	100
rot 1.....	3	7	9	11	12	15	17	20	22
2.....	4	7	9	11	13	15	17	20	23
3.....	4	7	9	11	14	16	18	21	23·5

Dagegen hat es unter Umständen großen Einfluß, ob das Papier unverändert oder mit Salzsäure gewaschen ist. Um mechanische Veränderungen möglichst auszuschließen, wurde das Papier in rechteckige Blätter geschnitten, die in ein vier-eckiges Batterieglass bequem eintauchten und jedes Blatt von dem anderen durch Strohhalme (von Virginiazigarren) getrennt. Es wurde 12 Stunden mit $\frac{1}{1}$ n.-Salzsäure gewaschen, dann sehr oft mit destilliertem Wasser, zum Schlusse wurde nach dem Abgießen zweimal frisch destillierter Alkohol eingegossen. Die Blätter wurden dann auf häufig gewechseltem Filtrierpapier getrocknet. Das Auswaschen mit Wasser wurde fortgesetzt, bis eine Papierprobe, mit Wasser ausgekocht, weder mit Silbernitrat noch mit empfindlichem Lackmuspapier reagierte. Trotzdem reagierte das Papier leicht sauer, wie sich beim Tränken mit Lackmus zeigte und selbst beim Ziehen von Kongolinien, welche rotviolett wurden. Dieselbe Erscheinung zeigte sich, als das Auswässern längere Zeit fortgesetzt wurde.

Streifen 1 nicht gewaschenes Papier mit Längskongolinien. 2 gewaschenes Papier, ebenfalls Kongolinien, $\frac{1}{100}$ n.-HCl.

feucht... 10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
blau 1... 5	7	9	11	12	14	15	17	20	22
2... 5	12	16	22	32	43	52	56	—	74

Bei länger gewaschenem Papier war gleichfalls ein höheres Aufsteigen der Säure wie sonst zu beobachten. Dagegen trat ein wesentlicher Unterschied beim Aufsteigen von $\frac{1}{20}$ n.-KOH nicht auf (Azolitminlinien). Nur war bei gewaschenem Papier das Steigen rascher. Und außerdem war wahrzunehmen, daß der Höhenunterschied im Farbumschlag der drei Lackmuslinien bei ihm viel größer (bis 10 mm) war wie beim nicht gewaschenen Papier.

feucht.....	30	40	50	60	70	80	90	100
blau 1	20	28	34	41	47	53	62	68
2	17	21	31	36	42	48	57	64

Ganz dasselbe wurde bei einer anderen Papiersorte (1) beobachtet. Sie wurde mit Salzsäure, dann mit Wasser anhaltend gewaschen. Auch nach sehr lange fortgesetztem Waschen war noch saure Reaktion vorhanden, wie Färbeversuche mit neutralem Azolitmin zeigten (2). Es wurde dann mit Ammoniak gewaschen, dann wieder anhaltend mit Wasser. Es zeigte sich, daß das Waschwasser auch nach achttägiger Fortsetzung des Waschens stets dieselbe Färbung mit Nessler'schem Reagens gab. Das dann an der Luft getrocknete Papier reagierte mit Azolitmin wieder sauer (3).

Mit diesen drei Papierarten wurden Steigversuche ausgeführt, die ergaben:

Bei $\frac{1}{50}$ n.-NaOH war die Steighöhe bei 1: 57, bei 2: 63, bei 3: 65,
 » $\frac{1}{50}$ n.-HCl < » » » 1: 39, » — » 3: 56.

Es zeigte sich also ganz dasselbe wieder. Auch hier waren bei Lauge in den gewaschenen Papieren die Grenzen sehr verzerrt und unscharf. Da die Steighöhe der Natronlauge fast nicht, die der Salzsäure aber erhöht war, wenn man vorher mit Salzsäure gewaschen hat, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die basische Asche einen Teil der Säure neutralisiert und deshalb in aschehaltigem Papier gleich konzentrierte Säure weniger hoch aufsteigt. Verwunderlich ist dann nur die leidliche Übereinstimmung der Konstante $\frac{H-h}{h}c$ auch für sehr verdünnte Säuren.

Bei meinen Versuchen tauchte das Streifenende immer 10 *mm* in die Flüssigkeit. Um festzustellen, ob eine verschieden große Saugfläche einen Einfluß übt, wurde ein Parallelversuch mit $\frac{1}{100}$ n.-KOH und mit $\frac{1}{100}$ n.-HCl angestellt, bei welchem ein Streifen wie gewöhnlich 10 *mm*, der andere 100 *mm* eintauchte.

Die mit Azolitmin gefärbten Streifen wurden aus der Mitte eines größeren Blattes herausgeschnitten. Dabei wurde auch die Zeit ermittelt, welche bis zum Aufsteigen des Wassers bei 100 *mm* notwendig war.

Es tauchen ein

10 <i>mm</i>			100 <i>mm</i>			
Farben-			Farben-			
feucht	änderung	Steigzeit	feucht	änderung	Steigzeit	
$\frac{1}{100}$ n.-KOH ..	100	51	10 Minuten	100	44	11 Minuten
$\frac{1}{100}$ n.-HCl ...	100	23	11 »	100	14	12 »

Überraschenderweise wird durch tieferes Eintauchen die Steigzeit nicht herabgedrückt, wohl aber die Höhe, bis zu welcher der gelöste Stoff eindringt.

Dieselben Lösungen stiegen in 500 *cm* lange Streifen auf. Eintauchzone 10 *mm* hoch.

$\frac{1}{100}$ n.-HCl			
feucht	Steigzeit	Rotfärbung	Diese auf 100 <i>mm</i> feuchte Höhe gerechnet
90 <i>mm</i>		21	23
125	21 Minuten	31	25
177	32 »	46	26
205	32 »	57	28
234	52 »	75	32

$\frac{1}{100}$ n.-KOH			
feucht	Steigzeit	Blaufärbung	Diese auf 100 <i>mm</i> reduziert
90 <i>mm</i>		44	48
130	21 Minuten	60	46
180	32 »	89	49
210	30 »	114	54
229	54 »	170	74

Dieser Versuch wurde wiederholt, wobei die Streifen fast der ganzen Länge nach in 12 *mm* weiten Glasröhren hingen, die aber verschlossen waren.

$\frac{1}{100}$ HCl		auf 100		$\frac{1}{100}$ KOH		auf 100	
feucht	Steigzeit	rot	umgerechnet	feucht	Steigzeit	blau	umgerechnet
194	54	33	17	190	54	80	41
264	62	45	17	260	62	90 ¹	35

Die zwei letzten Versuchsreihen zeigen, daß infolge der in freier Luft immer größer werdenden Wasserfläche, die Wasser durch Verdunstung abgibt, die relativen Höhen der Indikatoranzeige zunehmen, was beim Aufsteigen im Mantelrohr, dessen Luftraum sich sehr bald mit Dampf sättigt, nicht der Fall ist. Infolgedessen ist aber auch im Rohr das Aufsteigen langsamer wie in freier Luft. In qualitativer Richtung gehen diese Tatsachen schon aus den Versuchen von Goppelsroeder hervor; es war aber notwendig, sie für die von mir eingehaltenen Bedingungen genauer festzustellen.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß Aufsteigen in freier Luft zu sehr fehlerhaften Beobachtungen führen kann, wenn der Aufstieg erst nach langer Strecke beobachtet wird. Wenn z. B. in mehrere Dezimeter langen Streifen verdünnte Säuren aufsteigen, so zeigt sich anfänglich die in Rede stehende Trennung von Wasser und Säure. Beobachtet man aber die Papiere erst, nachdem das Maximum des Wasseraufstieges erreicht oder überschritten ist, dann ist der Streifen der ganzen feuchten Länge nach von der Säure verfärbt, was eine besondere Erklärung wohl nicht mehr braucht.

Aufsteigen in Streifen und in der Kreisfläche.

Schon Holmgren hat Vergleiche in dieser Richtung angestellt und gefunden, daß das Verhältnis der Flächen, in die nur Säure und in die nur Wasser eindringt, nicht dasselbe ist. Während er für das Aufsteigen im Kreise nach der Formel

$$\frac{R^2 - r^2}{r^2} C = k \text{ eine Konstante } 0.22 \text{ berechnen konnte, fand er}$$

¹ Grenze äußerst unscharf.

beim Aufsteigen in Streifen nach der hier zulässigen Formel

$$\frac{H-h}{h} c = k \text{ eine Konstante von } 0.10.$$

Ich habe nun gefunden, daß, wenn man eine Umrechnung der Tabelle II auf p. 202 der Abhandlung von Holmgren¹ vornimmt, indem man nicht die Steighöhen, sondern deren Quadrate einsetzt, sich als Konstante sehr annähernd dieselbe Zahl, im Mittel 0.25, berechnet, wie aus den Versuchen in der Kreisfläche. Bei kleineren Steighöhen ist die Übereinstimmung noch viel besser.

Wie diese auffällige Übereinstimmung zu erklären ist, muß vorläufig unbeantwortet bleiben.

Bei Wiederholung der Holmgren'schen Versuche im Kreise mit $\frac{1}{5}$ -, $\frac{1}{10}$ -, $\frac{1}{20}$ - und $\frac{1}{100}$ n.-NHCl habe ich umgekehrt aus den Durchmessern die Steighöhe der Säure für 100 mm Steighöhe berechnet und gefunden, daß mit Ausnahme der $\frac{1}{100}$ n.-Lösung fast dieselben Zahlen sich berechnen, wie sie bei direkter Beobachtung beim Aufsteigen in Streifen beobachtet wurden.

Die Durchmesser für feucht, beziehlich blau (Kongo) waren:

$\frac{1}{5}$ n.	35	29	$\frac{1}{10}$ n.	35	26	$\frac{1}{20}$ n.	33	20	$\frac{1}{100}$ n.	36	12
	34	29		37	27		31	19		33	11
	30	25		35	26		35	21		39	13
	30	26		37	27		30	19		34	10
	28	24									

Auf 100 mm Steighöhe gerechnet, im Mittel, beziehungsweise bei den Steigversuchen gefunden:

84	73	61	33
82	72	57	20

Noch eines Umstandes sei erwähnt; rechnet man aus den bei den Kreisversuchen beobachteten Durchmessern nach der Formel $\frac{H-h}{h} c$, beziehlich aus den Halbmessern nach der Formel $\frac{R^2-r^2}{r^2} c$ die Konstanten, so bekommt man, wie selbstverständlich, für jede der Formeln andere Werte. Die Zahlen

¹ Biochem. Zeitschr. 14, 181 (1908).

für die H, h -Formel stimmen, wie aus dem schon Erwähnten hervorgeht, recht annähernd mit denen der Papierstreifen überein.

Bemerkenswert ist nun, daß für die quadratische Formel die Konstanten für verschiedene Konzentrationen besser bei den geringeren Konzentrationen, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{100}$, übereinstimmen und die $\frac{1}{5}$ n.-Konzentration herausfällt, bei der H, h -Formel umgekehrt die $\frac{1}{5}$ n.-Konzentration mit der $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{20}$ n. übereinstimmt und die $\frac{1}{100}$ n. herausfällt. Aus den oben angegebenen Zahlen sind die Konstanten leicht zu berechnen, so daß ich sie nicht erst anführe.

Um über den Unterschied bei beiden Arten des Aufsteigens mehr zu erfahren, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Zunächst wurde in einem $1\frac{1}{2}$ cm breiten Streifen von etwa 15 cm Länge und in einem Sektor von ebenso langem Halbmesser und 90° Winkel, beide mit Lackmus gefärbt, $\frac{1}{10}$ n.-Oxalsäure aufsteigen gelassen. Den Streifen beobachtete Herr Biehler, den Sektor Herr Krause. Der Sektor tauchte ebenso tief ein wie der Streifen.

feucht.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Rot										
Streifen	9	18	22.5	30	36	44	50	57	65	72
Sektor	10	18	23.5	32.5	38.5	46.5	55	63	71.5	80

Derselbe Versuch wurde mit $\frac{1}{20}$ n.-Oxalsäure in einer Glasglocke wiederholt, deren Wand mit stark feuchtem Filtrierpapier größtenteils bedeckt, deren Atmosphäre also praktisch gesättigt war.

Der Streifen hatte unten dieselbe Zuspitzung, mit der der Sektor in die Flüssigkeit tauchte.

feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Zeit	5	15	25	39	41	1' 00	1' 07	1' 30	1' 38	2' 00
Höhe d. Säure	9	12	17	23	29	33	37	43	48	53

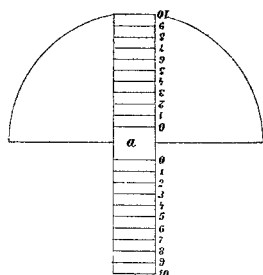
Sektor (Krause)

Zeit	5	12	30	58	1' 02	1' 14	1' 28	1' 48	2' 57	3' 20
Höhe d. Säure	9	12.5	19	25.5	32	39	45	51	56	62

Derselbe Versuch in feuchter Atmosphäre wurde mit destilliertem Wasser ausgeführt. Markiert wurden beim Sektor Zeit

und Steighöhe, wenn das Wasser im Streifen die Punkte 10, 20, 30 etc. passierte (Krause, Biehler).

Steig-	{	Streifen ..	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
höhe	{	Sektor...	10	20	28	36	44·5	52	59·5	67	75	82
Zeit			6	12	26	33	58	1' 14	1' 22	1' 44	1' 55	2' 23



Um unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurden endlich Sektor und Streifen vereinigt und destilliertes Wasser in einer feuchten Atmosphäre auf einen von beiden Flächen gleich weit abstehenden Punkt *a* aus einer Pipette auftropfen gelassen. Das Papier war auf eine ebene Glasplatte mit einigen Wachsklumpchen festgehalten (Krause, Biehler).

Steig-	{	Sektor ..	10	20	30	40	44	50	51	59	60	65	70	76	80	90	100
höhe	{	Streifen .	9	18	30	42	50	58	60	70	72	80	94	100			
Zeit			17''	52	1'25	1'45		2'45			3'01		3'41		4'20	4'25	5'15

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß beim Streifen oder Sektor anfänglich bis zu etwa 30 mm Wasserhöhe das Aufsteigen von Wasser und der gelösten Masse sehr annähernd gleich ist, daß von da ab aber Ungleichmäßigkeit eintritt. Im Sektor wandert das Wasser in gleicher Zeit einen geringeren Halbmesser durch als im Streifen Höhe. Daß solches in nicht gesättigter Luft stattfindet, ist leicht verständlich, da im Sektor die Verdampfung viel mehr Einfluß haben muß als im Streifen. Daß solches aber auch in gesättigter Luft stattfindet, kann ich nicht erklären und habe ich darüber auch keine Auskunft gefunden.

Der Anstieg der Säure geht im Sektor für gleiche Wasserhöhe weiter als im Streifen. Das rührt in trockener Luft gleichfalls von der größeren Wasserverdunstung her. In feuchter Atmosphäre ist es nicht recht verständlich.

Schließlich wurde auch noch für Steigversuche der Einfluß der Verdunstung ermittelt. Es sei bemerkt, daß dabei ein Papier

verwendet wurde, dessen Adsorptionsfähigkeit für gelöste Masse geringer ist.

Je ein Streifen stand wie gewöhnlich in freier Luft (1), einer war, wie Goppelsroeder es angewendet hat, zwischen Glasplatten lose eingeklemmt (2), der dritte war von einem oben geschlossenem Glasrohr umhüllt, das so enge gewählt war, daß der Papierstreifen eben frei hing (3).

feucht.	10	30	50	70	90	100	110	130	150
$\frac{1}{100}$ n.-HCl 1 ..	1	6	9	14	18	20	22	26	30
2 ..	1	6	10	15	19	23	25	28	32
3 ..	1	5	9	13	17	19	21	26	30
$\frac{1}{100}$ n.-KOH 1 ..	5	10	19	29	37	41	47	56	66
2 ..	5	15	28	36	41	45	48	58	70
3 ..	4	10	18	27	37	42	46	57	67

Das Aufsteigen in freier Luft und im Rohre gibt dieselben Zahlen, zwischen Glasplatten ist der Aufstieg höher, die Grenze zwischen Feucht und Indikatorumschlag ist hier noch viel unregelmäßiger gestaltet wie sonst.

Das Aufsteigen zwischen Glasplatten geht merklich rascher vor sich als an freier Luft und im Rohre. Die unvermeidliche Berührung des Papiers mit der Glasfläche scheint darauf Einfluß zu haben.

Bei sehr trockener Witterung beobachtet man aber zwischen freier Luft und »Rohr« Differenzen, die bis zu 8 *mm* betragen können, und zwar ist der Indikatorumschlag im Rohre niedriger. Bei 100 *mm* Wasserhöhe stieg im Rohre:

$\frac{1}{100}$ n.-HCl . . . auf 17 statt auf 20,
 $\frac{1}{100}$ n.-KOH . . . » 35 » » 43.

Einfluß des Aschengehaltes im Papier.

Bei der Chromsäure wurde auf eine Erscheinung aufmerksam gemacht, welche auf den Aschengehalt des Papiers zurückzuführen ist und die in ähnlicher Art auch bei der Salzsäure zu beobachten war. Es drängte sich die Frage auf, ob die Asche nicht etwa chemisch Anteil nimmt und in krasser Ausdehnung die bei den Säuren beobachteten Erscheinungen lediglich Neutralisationsphänomene wären. Dieses wird zwar dadurch

äußerst unwahrscheinlich, daß ganz analoge Erscheinungen bei Basen und Salzen auftreten. Immerhin ist ein Einfluß der Asche nicht außer Rechnung zu ziehen.

Das untersuchte Papier enthielt in $180\text{ cm}^2 = 5.697\text{ g}$ 0.0134 g Asche, von der fast alles in Salzsäure leicht löslich ist. Nimmt man diese als CaO an, rechnet man weiter auf Grund einer Bestimmung, nach welcher beim Steigen pro Quadratcentimeter 0.0462 g Wasser eindringen, die Mengen von Salzsäure, die beim Aufsteigen bis 100 mm überhaupt eingedrungen sind, und nach der Steighöhe der Salzsäure, wie viel der in saurerer Fläche vorhandene Kalk neutralisieren konnte, so findet man:

Für $\frac{1}{100}\text{ n.}$ -Salzsäure: Eindringen 0.000169 g HCl , bei 20 mm^1 neutralisiert der Kalk 0.000193 g HCl .

Für $\frac{1}{50}\text{ n.}$ -Salzsäure: Eindringen 0.000338 g HCl , bei 34 mm^1 neutralisiert der Kalk 0.000329 g HCl .

Für $\frac{1}{20}\text{ n.}$ -Salzsäure: Eindringen 0.008468 g HCl , bei 56 mm^1 neutralisiert der Kalk 0.000539 g HCl .

Für $\frac{1}{10}\text{ n.}$ -Salzsäure: Eindringen 0.0016925 g HCl , bei 71 mm^1 neutralisiert der Kalk 0.000681 g HCl .

Für $\frac{1}{1}\text{ n.}$ -Salzsäure: Eindringen 0.01692 g HCl , bei 95 mm^1 neutralisiert der Kalk 0.000885 g HCl .

Es zeigt sich, daß bei großer Konzentration die Aschenmenge viel zu gering ist, um von Einfluß zu sein; bei den kleinsten Konzentrationen kann sie merklich Einfluß nehmen, ist doch bei $\frac{1}{100}\text{ n.}$ -Salzsäure die Kalkmenge im Salzsäurebereiche größer, als die eingedrungene Salzsäuremenge überhaupt zu neutralisieren vermag.

Da die Konstante auch für die kleinsten Konzentrationen annähernd stimmt, ist es nicht statthaft, anzunehmen, daß die Adsorptionsphänomene als solche nur bei größeren Konzentrationen sich abspielen und bei geringeren lediglich auf Neutralisationsreaktionen zurückzuführen seien. Und man käme dann weiter zu dem Schlusse, daß die Adsorption auch bei geringer Konzentration von der Asche überhaupt nicht beeinflusst wird.

Andererseits ist es mehr als wahrscheinlich, daß der Aschegehalt auf die Adsorption einen Einfluß hat. Dieses geht aus

¹ Steighöhe der Säure.

den früher beschriebenen Versuchen hervor, die mit Papier angestellt wurden, welches mit Salzsäure gewaschen wurde.

Beschaffenheit des Papiers.

Bei meinen Versuchen wurde ausschließlich ein Löschpapier Nr. 262 *b* von J. H. Munktell's Pappersfabriks Aktiebolag in Grycksbo, Schweden, verwendet. Zwei hintereinander bezogene Sendungen stimmten, was Steigzeit und Absorptionsfähigkeit betrifft, so gut wie vollständig überein, die dritte hatte allerdings andere Konstanten. Diese wurde bei den hier beschriebenen Versuchen nicht benutzt.¹

Bei Herstellung von Streifen ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß ihre Länge der Papierlänge entspricht. In dieser Richtung saugt das Papier rascher und weiter wie in der Quere. Durch einen Absorptionsversuch in der Kreisfläche wird man sehr rasch orientiert, mit welcher Kante des Papiers die Papierlänge zusammenfällt. Dieser Umstand ist zu Anfang nicht immer berücksichtigt worden und sind zweifellos größere Differenzen bei ein und derselben Konzentration desselben Stoffes, die wir gefunden haben, darauf zurückzuführen.

Löschpapiere österreichischer oder reichsdeutscher Provenienz erwiesen sich als unbrauchbar; alle saugten viel langsamer, bei manchen waren überdies die oberen Farbgrenzen so verzerrt, daß Ablesungen sehr unsicher wären.

Schließlich erübrigt mir, Herrn Dr. Holmgren in Falun, infolge dessen Vermittlung mir die Aktienpapierfabrik von Munktell in Grycksbo das Papier überließ, ebenso dieser Gesellschaft und endlich den Herren v. Biehler und Dr. Krause, die einen erheblichen Teil der Messungen zum Teil selbständig, teils zu meiner Kontrolle ausgeführt haben, besten Dank zu sagen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹ Bei der zweiten Sendung war der Aufstieg von $\frac{1}{10}$ -, $\frac{1}{20}$ - und $\frac{1}{100}$ n.-Salzsäure bei direktem Vergleich immer um 1 mm geringer wie bei der ersten Sendung. Bei der dritten Sendung, die überdies viel langsamer aufsteigen ließ, stieg z. B. $\frac{1}{100}$ n.-HCl anstatt auf 20 auf 30 mm und dieses auch im oben geschlossenen Rohr sowie zwischen Glasplatten.