

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 24.

## Über die Anwendung von Lackmus und Methylorange als Indicatoren in der Maassanalyse.

Von  
G. Lunge.

Im 12. Hefte d. Z. (S. 547) hat Herr Prof. Reinitzer Beiträge zur Maassanalyse veröffentlicht, für die man ihm schon dann dankbar sein müsste, wenn er auch nichts erheblich Neues als die sehr wichtige Beobachtung gegeben hätte, dass die Empfindlichkeit der Lackmusreaction durch Titiren im kalten Zustande ganz wesentlich gesteigert wird. Bei Methylorange war dies von Anfang an von mir bemerkt worden und hatte mich der entschieden viel zu ungenaue Übergang bei diesem Indicator in heissen Flüssigkeiten bewogen, die Nothwendigkeit des Titirens in kaltem Zustande immer und immer wieder zu betonen. Aber bei Lackmus ist doch wohl bis auf Reinitzer's letzte Veröffentlichung die Titirung im heissen Zustande, natürlich nur im Falle von kohlensauren Salzen, allgemeiner Gebrauch gewesen, da bekanntlich die Anwesenheit von Kohlensäure hier den Farbenumschlag ganz unbestimmt macht. Wir danken also Reinitzer die Beobachtung, dass dieser Farbenumschlag in der Kälte viel genauer als in der Hitze zu beobachten ist, und die Vorschrift, dem Anziehen von Kohlensäure durch die Flüssigkeit in jeder Weise, namentlich auch durch möglichst schnelle Abkühlung zu begegnen, da ohne diese Vorsichtsmaassregel die grössere Genauigkeit doch wieder illusorisch werden würde.

Reinitzer citirt eine längere Stelle aus einem von mir 1885 veröffentlichten Aufsatze, in dem ich meine Verwunderung darüber aussprach, dass damals die chemischen Laboratorien der meisten Hochschulen fast ausschliesslich das Titiren mit Lackmuslösung lehrten und übten, und von den neuen, in vielen Fällen so viel bequemeren und theilweise auch empfindlicheren Indicatoren, die in der Technik schon damals viel verbreitet waren, wenig oder auch gar keine Notiz nahmen. Die volle Berechtigung meiner Ausserung vom Jahre 1885 bliebe auch dann noch bestehen, wenn man damals schon die

erst jetzt von Reinitzer veröffentlichten Thatsachen gekannt hätte. Seitdem haben sich von den neuen Indicatoren namentlich Methylorange und Phenolphthalein, jedes für seine speciellen Zwecke, immer weitere Verbreitung nicht nur in der Technik, sondern auch in wissenschaftlichen Laboratorien verschafft; werden sie ja z. B. in Ostwald's Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie als die typischen Indicatoren behandelt.

Reinitzer sagt nun allerdings, dass auch heut sowohl die chemischen Institute, als auch die chemische Grossindustrie Lackmus noch immer weit mehr als die neuen Indicatoren verwende, und das aus guten Gründen. Über die letzteren wollen wir nachher reden; aber ich muss mir erlauben, nach meinen eigenen Beobachtungen zu bezweifeln, dass z. B. in der Soda industrie heutzutage Lackmus so viel wie Methylorange angewendet wird, mit dem man alle Titrationen in der Kälte und daher in etwa einem Fünftel der Zeit wie bei Lackmus vornehmen kann. Reinitzer sagt uns zwar, dass in den Solvay'schen Fabriken alle Betriebsanalysen nach wie vor mit Lackmus gemacht werden; aber vielleicht gilt dies doch nur von der Fabrik, in der er gerade thätig war, und selbst wenn es wirklich von allen gälte, so muss man berücksichtigen, dass in Ammoniak-sodafabriken die gewöhnlichen Betriebsanalysen meist aus Titrationen von abdestillirtem Ammoniak bestehen, das man in überschüssiger Normalsäure auffängt und mit Natronlauge zurücktitirt, wobei allerdings die Vorzüge des Methylorange vor Lackmus weniger zur Geltung kommen, da ja die Kohlensäure hier kaum in Betracht kommt. Gerade in dieser Hinsicht ist es sehr bezeichnend, dass nach Reinitzer's eigenem Zugeständniss in denselben Fabriken regelmässig beim Titiren der fertigen Soda mit Methylorange gearbeitet wird, also zu einer Arbeit, die doch entschieden grössere Genauigkeit als die Betriebsanalysen erfordert, während nach Reinitzer mit Lackmus die achtfache Genauigkeit wie mit Methylorange zu erreichen wäre! Auch sollte man dort am allerersten den von ihm ausführlich gerügten Nachtheil gemerkt haben, der angeblich die Bequemlichkeit

keit und Raschheit der Arbeit mit Methylorange stört, nämlich die Klumpenbildung beim Auflösen der Soda in kaltem Wasser. Augenscheinlich wird man eben dort wie überall den naheliegenden Kunstgriff anwenden, die Soda in ein wenig lauwarmes Wasser unter Umrühren einzustreuen und mit kaltem Wasser auf etwa 100 bis 150 cc zu verdünnen, worauf man sofort und ohne zu grosses Flüssigkeitsvolum mit Methylorange titriren kann.

Reinitzer's Bemerkung, dass die Arbeiter trotz aller Übung bei Methylorange nicht im Stande seien, auf 0,1 cc Säureverbrauch zu titriren, und daher den Gehalt der Soda nicht genauer als auf 0,2 Proc. ermitteln könnten, ist an sich ganz unverständlich, da er weder sagt, von was für einer Säure er spricht, noch was für eine Eintheilung die betreffenden Büretten besitzen. In den Fabriken wird meistens, von „Arbeitern“ wohl allgemein, mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure gearbeitet, und bei dieser kann auch ein ganz Ungeübter nach wenigen Versuchen den Übergang bei Methylorange auf einen einzigen Tropfen sehen, wenn er nicht gerade farbenblind ist. Ein Tropfen macht aber doch bei den gewöhnlichen Auslaufspitzen etwa  $\frac{1}{40}$  cc aus. Wenn, wie gewöhnlich, die Büretten 50 cc in  $\frac{1}{10}$  cc eingetheilt enthalten, so kann auch ein wenig Geübter ohne Schwimmer ganz sicher auf 0,05, mit Schwimmer auf 0,02 ablesen (s. u.). Wenn man freilich den „Arbeitern“ etwa Büretten mit Eintheilung in halbe cc und ohne Schwimmer gibt, so kann man natürlich nicht erwarten, dass sie auf 0,1 cc sicher ablesen; dann liegt aber die Ungenauigkeit eben nicht am Indicator, sondern am Instrument.

Der Farbenübergang geschieht bei mit Methylorange nach meiner Vorschrift nur ganz blassgelb gefärbten Flüssigkeiten im Falle von  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure sofort nach einer entschieden rothen Nüance hin, die, wie gesagt, unbedingt auf einen Tropfen erkannt wird, auch bei künstlicher Beleuchtung (s. u.). Wer bis schön purpurrot geht, schiesst freilich darüber hinaus. Bei  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure nehme ich schon seit längerer Zeit, wie viele meiner Collegen, den Übergang da an, wo die Farbe zuerst deutlich wechselt, nämlich aus dem reinen Hellgelb in ein tieferes Bräunlichgelb übergeht, das davon ganz deutlich zu unterscheiden ist, und das ich als „Neutralfarbe“ bezeichnen will. Ich lese dann ab und setze noch einen Tropfen Säure hinzu, der nun eine entschieden röthliche Nüance hervorbringen soll, aber nicht mitgezählt wird; beim Zurücktitriren muss der erste Tropfen von  $\frac{1}{5}$ -Normalnatron die bräunliche Neutral-

farbe, der zweite das Reingelb zurückbringen. Diese Übergänge werden bei recht schwachgelber Färbung und mässigen Flüssigkeitsmengen (ungefähr 100 cc) von mir und meinen Praktikanten selbst an trüben Novembertagen, wie wir sie jetzt haben, auf einen Tropfen, also auf  $\frac{1}{40}$  cc, deutlich gesehen, bei einiger Übung auch bei gewöhnlichem gelbem Gaslicht, sehr schön aber (entschieden besser als bei trübem Tageslicht) bei Auer-Licht. Ich muss allerdings zugeben, dass hierzu etwas mehr Übung gehört als bei Lackmus, wenn man mit diesem genau nach Reinitzer arbeitet, und dass mancher, dessen Farbenempfindlichkeit für den letzteren ausreicht, bei Methylorange mit  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure nicht auf einen Tropfen genau wird arbeiten können. Ein solcher wird dann wirklich besser bei Lackmus bleiben und auf die viel grössere Bequemlichkeit und Schnelligkeit des Arbeitens mit Methylorange verzichten müssen, wenn er  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure anwenden will, während dies bei  $\frac{1}{10}$ -Säure nur solche zu thun brauchen, die geradezu partiell farbenblind sind.

Schon  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure braucht in Fabriken nur ganz ausnahmsweise angewendet zu werden, da man ja hier um eine genügende Menge von Substanz nie in Verlegenheit ist; in wissenschaftlichen Laboratorien ziehe ich sie allerdings vor, namentlich auch, um den Praktikanten die dafür erforderliche feinere Übung zu geben. Mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure dagegen braucht man wirklich nur in den seltensten Fällen, und in Fabriken wohl nie zu arbeiten. Von dieser Säure kann nur die Rede sein, wo man nur wenige cc verbraucht und diese recht genau messen will, z. B. bei Bestimmung der Alkalinität eines Trinkwassers. Völlig unzweckmäßig ist aber ihre Verwendung, wo man grössere Mengen, die über eine Bürettenfüllung von 50 cc gehen, verbrauchen muss; dann wird nicht nur mehr Zeit vergeudet, sondern auch die erhoffte grössere Genauigkeit der Arbeit durch die Verdoppelung der Ablesungsfehler völlig illusorisch gemacht. Aus diesem Grunde lege ich auch kein Gewicht darauf, Soda mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure unter Anwendung von Methylorange zu titriren, was allerdings schon ziemlich grosse Übung und gutes Licht verlangt, aber eben völlig zwecklos ist.

Freilich wird es nicht viel nützen, sich auf recht genaue Erkennung des Farbenumschlags einzubüben, wenn man nicht auch für die Ablesung an der Bürette die grösstmögliche Genauigkeit und Sicherheit erreicht. Ich stimme nun allerdings Reinitzer darin zu, dass er wie Mohr und so viele andere Chemiker den Erdmann'schen Schwim-

mer verwirft. Aber ebenso wenig kann ich mich mit seiner S. 553 beschriebenen Ablesungsmethode befriedigen, bei der man, was an sich das Arbeiten erschwert, zu jeder Ablesung die Bürette aus dem Gestell herausnehmen, mit zwei Fingern am oberen Ende schwebend erhalten und gerade vor das Auge bringen muss. Ich muss nach meinen Erfahrungen unbedingt bezweifeln, dass man dann „mit voller Sicherheit“ auf 0,02 cc schätzen könne; die Parallaxe lässt sich dabei nicht mit Sicherheit aufheben. Aber warum auch das Kind mit dem Bade ausschütten? Der heut doch schon genügend bekannte Kugelschwimmer, Fig. 259, (dessen Erfinder mir nicht erinnerlich ist), hat keinen einzigen der Nachtheile des Erdmann'schen Schwimmers und gestattet, mit völliger Sicherheit gegen den parallactischen Fehler, dem Anfänger die Ablesung auf



Fig. 259.



Fig. 260.

0,02, dem Geübteren eine solche auf 0,01 cc bei einer wie gewöhnlich in 0,1 cc getheilten Bürette. Es sei hier übrigens auch auf den in meinem Laboratorium von H. Rey construirten Doppelkugelschwimmer, Fig. 260, hingewiesen, der bei undurchsichtigen Flüssigkeiten angewendet und so regulirt wird, dass die obere Kugel aus der Flüssigkeit herausragt.

Reinitzer behauptet nun, dass man mit Lackmus die achtfache Genauigkeit wie mit Methylorange erziele. Dabei sagt er (S. 548), man könne nach meinen Äusserungen glauben, dass Thomson das Methylorange als empfindlicher als Lackmus hingestellt habe, während er sie doch in dieser Beziehung gleichstelle. Den hierin liegenden Vorwurf der Irreführung des Lesers muss ich entschieden zurückweisen. In den von Reinitzer citirten Worten ist er wahrlich nicht begründet und muss künstlich durch Herbeiziehung einer anderen Stelle construirt

werden, an der ich von „Empfindlichkeit“ unter den in der Praxis vorkommenden Umständen der Sodatitrirung u. s. w. rede, bei denen der Lackmus in Folge der Gegenwart von Kohlensäure dem Methylorange allerdings entschieden weit nachsteht. Viel eher könnte ich behaupten, dass man nach Reinitzer's Darstellung glauben könnte, ich habe 1885 irrthümlich das Methylorange dem Lackmus gegenüber empfohlen, während doch der letztere der weitaus bessere Indicator sei. Demgegenüber muss ich darauf hinweisen, dass aus Reinitzer's eigenem Aufsatze bei genauerem Studium desselben hervorgeht, dass die grössere Empfindlichkeit des Lackmus nur durch nicht weniger als fünf neue Bedingungen erreicht werden soll, die man im Jahre 1885 zum Theil nicht kannte, zum Theil sogar hätte unmöglich kennen können! Diese Bedingungen sind: 1. Herstellung der Lackmuslösung nach einem anderen als dem „allgemein üblichen“ Verfahren (S. 547); 2. Anwendung einer ganz speciellen Qualität von Lackmus (S. 548); 3. längeres Kochen, schnelles Abkühlen und Titriren im kalten Zustande (S. 550); 4. Unterlassen einer Verdünnung mit kaltem destillirten, also kohlensäurehaltigem Wasser (S. 547); 5. Anwendung von Jenaer Geräthe-glas (S. 553 und namentlich 577). Von diesen Bedingungen sind aber No. 1 bis 4 erst seit dem 15. September 1894, wo Reinitzer's Aufsatze erschien, bekannt geworden, und No. 5, das Jenaer Geräthe-glas, kommt erst seit ganz Kurzem in den Handel. Ich konnte also 1885 diese fünf Bedingungen weder kennen noch erfüllen und war damals also gar nicht berechtigt, dem Lackmus die heut für ihn in Anspruch genommene grosse Empfindlichkeit zuzusprechen.

Alles dieses bezieht sich auf das Jahr 1885. Steht es nun seit dem 15. September 1894 anders? Das war ja möglich, und ich hielt es sowohl als Lehrer, wie auch als chemisch-analytischer Schriftsteller für meine Aufgabe, mich davon zu überzeugen, ob Reinitzer's Behauptungen richtig seien, und ob man nach seinen Anweisungen nunmehr mittels Lackmus eine weit grössere Empfindlichkeit als früher, namentlich auch weit grösser als mit Methylorange, erreichen könne. Dies war nicht nur denkbar, sondern bei der Bestimmtheit seiner Behauptungen sogar wahrscheinlich, und danach würde man, ohne das Methylorange bei der zweifellos weitaus grösseren Bequemlichkeit seiner Anwendung aufgeben zu müssen, doch für besonders wichtige Fälle in Besitz einer schärferen Arbeitsmethode gekommen sein. Ich wollte daher Reinitzer's Versuche nachmachen und ergänzen, und hielt

mich durchaus bereit, die Vorzüge seiner Methode anzuerkennen, wenn sie wirklich bestehen.

Zu diesem Zwecke bezog ich ein Quantum des besten Lackmus von der von Reinitzer angeführten Wiener Firma, woraus ganz genau nach seiner Vorschrift eine Lösung bereitet wurde, die auch die von ihm beschriebene Violettfarbe zeigte; die später nöthigen Verdünnungen wurden stets mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser vorgenommen. Die Arbeit geschah dann in Kolben und Bechergläsern aus Jenaer Gerätheglas mit dem Stempel „Schott und Gen., Jena“, zur Controle daneben noch in gewöhnlichem Thüringer Glase (weiterhin einfach als „Thüringerglas“ bezeichnet); doch misslangen bei Reinitzer's Verfahren bei diesem Glase mehrere Versuche, weil die Kolben die von ihm vorgeschriebene plötzliche Abkühlung durch Eintauchen in kaltes Wasser nicht ohne Springen aushielten. Damit waren vier der obigen Bedingungen erfüllt, und dass dies auch mit der fünften, welche die Art der Titrirung betrifft, der Fall war, ist kaum nöthig zu sagen, denn auf dies kommt es ja ganz besonders an, wie ich in der That nach meinen Beobachtungen bezeugen muss.

Die betreffenden Versuche wurden von mir gemeinschaftlich mit H. v. Kéler ausgeführt; auch einige Praktikanten des Laboratoriums wurden zuweilen zur Beurtheilung der Farbenwechsel zugezogen, um uns zu überzeugen, wie weit dies ohne specielle Übung abgehe. Wir stellten uns dazu eine  $\frac{1}{10}$ - eine  $\frac{1}{5}$ - und  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure, sowie ein  $\frac{1}{5}$ -Normalnatron her; ferner eine etwa  $\frac{1}{5}$  normale Sodalösung, von der für jeden Versuch 50 cc mit einer Geissler'schen Pipette entnommen wurden, die eine Marke über der Ablaufspitze trug, und von der eine Anzahl von Auswägungen des ausgeflossenen Wassers ergeben hatten, dass die Schwankungen im Gewichte verschiedener Füllungen nicht 1 mg überstiegen, also nur Fehler von 0,002 Proc. verursachen konnten, die natürlich nur sehr unbedeutend in's Gewicht fallen.

Für die Behauptung, dass Lackmus (nach seiner Methode) die achtfache Genauigkeit wie Methylorange besitze, gibt Reinitzer keinerlei Beleg mit Soda, sondern ausschliesslich mit destillirtem Wasser an, und wenden wir uns zunächst ebenfalls zu diesem.

Nach Reinitzer braucht man für 250 cc frisch ausgekochtes, kaltes destillirtes Wasser bei Lackmus einen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure zum Umschlag aus Violett in Weinroth, oder einen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normalnatron aus Violett in reines Blau, oder je 2 Tropfen von deutlich Blau zu Weinroth, bei Methylorange dagegen in kalter Flüssigkeit zu einem

„erkennbaren Übergang“ aus Blassgelb in „Zwiebelroth“ 16 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure.

Kéler und ich, sowie die von uns zugezogenen Praktikanten, fanden Folgendes, ebenfalls bei 250 cc:

a) Lackmus in Jenaer Glas: 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure zum Umschlag aus Violett in deutlich Roth.

b) Lackmus in gewöhnlichem Thüringer Glas: das Wasser wird bei Zusatz des Lackmus nicht violett, sondern blau, und durch den 1. Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Säure violett, durch den 2. Tropfen roth.

3. Methylorange in Thüringer Glas braucht 4 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure (Ablesung 0,12 cc) zum ganz unzweideutigen Umschlage aus Hellgelb in die oben erwähnte Übergangsfarbe; außerdem etwa noch mal so viel, um ein ganz deutliches Roth hervorzubringen.

Ich konnte also bestätigen, dass man die von Reinitzer für seine Lackmus-Methode in Anspruch genommene Genauigkeit bei destillirtem Wasser und bei Einhaltung aller seiner Vorschriften wirklich erreicht. Auch insoweit ist er im Rechte, dass in diesem Falle Methylorange eine erheblich geringere Genauigkeit gewährt, doch ist unter keinen Umständen das Verhältniss 1 : 8, sondern, wenn man bei Lackmus den Umschlag von Blau (nicht Violett) nach Roth nimmt, bei Methylorange aber die „Übergangsfarbe“ annimmt (wie bei  $\frac{1}{10}$ - oder schon  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure jeder thun wird, der mit diesem Indicator umzugehen versteht), nur 1 : 2.

Alles dieses bezieht sich auf 250 cc. Verwendet man aber nur 100 cc destillirtes Wasser, was bei den meisten Titrirungen ausreichen wird, so konnten wir bei Methylorange einen deutlichen Übergang von Hellgelb in die Neutralfarbe schon mit 2 Tropfen  $\frac{1}{10}$ - oder  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure beobachten. Für uns war also hier der Vortheil des Lackmus auch nach Reinitzer's Methode schon verschwunden.

Die Versuche wurden nun auf künstliche Beleuchtung ausgedehnt. Bei Lackmus sind die Übergänge auch hier scharf und deutlich sichtbar, wie übrigens gut bekannt. Bei Methylorange zeigte sich Folgendes (bei Anwendung von 100 cc destillirtem Wasser):

a) Gewöhnliches Gaslicht: mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure auf den ersten Tropfen scharfer Übergang; mit  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure ebenfalls auf den ersten Tropfen etwas schwieriger, aber für den etwas Geübteren ganz gut sichtbar; mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure: 2 Tropfen reichen bei einiger Übung und sorgfältiger Beobachtung aus.

b) Auer-Licht: alle Übergänge wie

oben gut, sicher und scharf, nicht nur weit besser als bei gewöhnlichem Gaslicht, sondern auch eher besser als bei trübem Tageslicht.

Bei  $\frac{1}{4}$ -Normalsäure ist der Übergang mit Methylorange auch bei gewöhnlichem Gaslicht so deutlich, dass ihn auch ein „Arbeiter“ erkennen muss; aber es wird doch heutzutage keine Schwierigkeit dafür bestehen, ihm seine Arbeit während der Nachtzeit durch Zugabe eines Auerstrumpfes zu erleichtern. Für manche nicht sehr farbenempfindliche Augen wird dies sicher räthlich sein. Wer so wenig farbenempfindlich ist, dass er den Übergang bei  $\frac{1}{4}$ -Normalsäure mit Methylorange unter diesen Umständen nicht auf einen Tropfen genau sieht, der wird auch mit Lackmus keine brauchbaren Resultate erhalten.

Weitere Belege zur Vergleichung der Genauigkeit beider Indicatoren, als mit destillirtem Wasser, gibt Reinitzer gar nicht. Er hat nicht beachtet, was doch namentlich durch Thomson's von ihm citirte Arbeiten festgestellt worden ist, dass die Umschläge der Indicatorfarben in vielen Fällen durch die Gegenwart von Neutralsalzen etwas modifizirt werden, und wer Ostwald's oben genanntes Werk kennt, wird über den Grund davon nicht im Zweifel sein können. Reinitzer hätte also sein Urtheil über die relative Empfindlichkeit der betreffenden Indicatoren nicht abgeben sollen, ohne sie unter solchen Verhältnissen zu vergleichen, wie sie in der Praxis der Titration allein auftreten. Wir haben dies nachgeholt mit den unten folgenden Ergebnissen. Zu jedem Versuche wurden 50 cc der Sodalösung ohne weitere Verdünnung gebraucht, die immer mit derselben, völlig genau abliefernden Pipette abgemessen wurden. Bei Methylorange wurden erst gar keine Versuche mit anderem als gewöhnlichem Thüringischen Glase gemacht, da hier ja kalt gearbeitet wird und die Qualität des Glases also nicht in Betracht kommt.

Bei Lackmus wurde ganz genau nach Reinitzer's Vorschriften gearbeitet, und will ich hier nochmals hervorheben, dass diese wirklich einen ganz erheblichen Fortschritt in dieser Methode bedeuten, und ohne ihre Anwendung die Genauigkeit eine sehr unvollkommene ist. Man hat also nicht nur sehr guten Lackmus anzuwenden und die Tinctur genau nach seiner Anweisung zu bereiten, sondern man muss auch anhaltend (nach seiner Vorschrift 7 bis 8 Minuten) kochen, schnell abkühlen und ohne Verdünnung mit kohlensäurehaltigem Wasser austitriren. Hierbei muss man aber etwas beobachten, was Reinitzer nicht speciell hervorhebt, was

aber selbstverständlich ist und auch von ihm praktisch beobachtet wird. Es geht durchaus nicht an, so zu arbeiten, dass man den grössten Theil der Säure zusetzt, kocht, abkühlt und dann mit Säure fertig titriert. Da nämlich in diesem Falle natürlich noch etwas Kohlensäure entweicht, so wird der Farbenübergang völlig undeutlich. Man muss also entweder im Kochen mit Säure austitriren und dabei auf den grössten Vortheil seiner Methode verzichten, was bei  $\frac{1}{4}$ -Normalsäure allerdings noch angeht. Oder aber man muss gleich einen Überschuss von Säure zusetzen und nach dem Kochen und Erkalten mit Normalnatron zurücktitriren. Dies geht zwar sehr leicht und genau von statthen; aber man braucht dann nicht nur immer eine zweite Bürette mit dem Normalnatron (was ja auch bei Methylorange angenehm ist, um einen Tropfen davon zur Sicherheit in Erkennung des Farbenwechsels verwenden zu können), sondern man muss in allen Fällen vier Ablesungen statt zwei machen. Wenn nun auch der Ablesungsfehler bei genügender Sorgfalt gering ist, so ist er doch nicht verschwindend klein und kann durch Addition recht merklich werden. Daher wird die grössere Genauigkeit des Farbenumschlags bei Lackmus selbst in den Fällen, wo sie besteht, durch die Nothwendigkeit vermehrter Ablesungen und die darin liegende Verminderung der Genauigkeit factisch wieder aufgewogen.

Bei  $\frac{1}{4}$ -Säure konnten wir auch bei Lackmus keinen Fehler durch Anwendung unseres gewöhnlichen Thüringer Glases wahrnehmen, das aber ungewöhnlich resistent sein muss, da der Fehler auch bei schwächeren Säuren, wie wir sehen werden, sehr gering war, wenn man gleich anfangs mit Säureüberschuss kochte. Es ist aber durchaus anzurathen, Reinitzer's Verfahren nicht in gewöhnlichem Thüringerglas, sondern in Jenaer Resistenzglas vorzunehmen, denn trotz Beobachtung seiner Vorschrift, die heissen Kolben sofort mit einem starken Wasserstrahle abzukühlen, sprangen uns eine Anzahl derselben, und muss ich deshalb seine Vorschrift ohne gleichzeitige Anwendung von Resistenzglas für unpraktisch erklären.

I. Versuche mit  $\frac{1}{4}$ -Normalsalzsäure.  
Für je 50 cc unserer Sodalösung brauchten wir bei Lackmus nach Reinitzer's Methode: 9,38—9,40—9,37—9,37, im Mittel 9,38 cc. Bei Methylorange: 9,37—9,39—9,38—9,35, im Mittel 9,37 cc. Die Resultate sind also in beiden Fällen identisch. Auch der Farbenübergang ist bei beiden Indicatoren vollkommen scharf, sicher auf einen Tropfen eintrittend und bei künstlicher Beleuchtung bei

beiden ganz leicht zu erkennen. In Bezug auf Genauigkeit sind also hier beide Indikatoren vollkommen gleichwerthig; dem Methylorange bleibt aber ein grosser Vorzug in Bezug auf Bequemlichkeit und Schnelligkeit, da man von vornherein kalt arbeitet, und ist daher bei  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure das Methylorange gewiss unter allen gewöhnlichen Umständen dem Lackmus entschieden vorzuziehen, Ausnahmefälle für partiell farbenblinde Individuen vorbehalten.

II. Versuche mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure. Je 50 cc der Sodalösung verbrauchten:

a) bei Methylorange bis zur „Neutralfarbe“ 46,85—46,83—46,86—46,83, Mittel 46,84 cc.

b) bei Lackmus in Jenaer Glas auf Blau titriert: 46,82—46,80—46,91—46,77, Mittel 46,825 cc.

c) bei Lackmus in Thüringer Glas auf Blau titriert: 46,90—46,88—46,80—46,82, Mittel 46,85 cc.

d) bei Methylorange im Auerlicht: 46,81 cc.

Bei Lackmus musste man, wie erwähnt, mit Säure übersättigen und nach dem Erkalten mit Natron zurücktitriren. Der Übergang von roth auf violett war dabei trotz aller Cautelen auf mehrere Tropfen unbestimmt, derjenige von violett auf blau aber stets gut auf einen Tropfen zu sehen, selbst bei künstlicher Beleuchtung. Man wird also jedenfalls immer auf blau titriren. Bei obigem Verfahren verursachte unser Thüringer-glas, das an reines und noch mehr an alkalisches Wasser beim Kochen recht merkliche Mengen Alkali abgibt, keinen irgend erheblichen Fehler und könnte aus diesem Grunde schon angewendet werden; ich habe aber schon vorhin gesagt, dass dies bei Reinitzer's Verfahren wegen des öfteren Springens der Kolben doch sehr misslich und für dieses also Jenaer Glas vorzuziehen ist.

Mit Methylorange ist der Farbenübergang bei  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure entschieden weniger deutlich als mit Lackmus zu sehen. Bei einiger Übung kann man auch hier auf einen Tropfen sicher arbeiten, aber doch nur bei ziemlich gutem Tageslicht oder bei Auerlicht; an trüben Tagen oder bei Gaslicht wird man leicht auf eine Unsicherheit von 1—2 Tropfen stossen. Ich würde also weniger Geübten raten, bei  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure sich lieber an Lackmus zu halten, und zwar unter Anwendung von Reinitzer's Vorschriften und von Jenaer Glas; ich kann es nur billigen, wenn bei kohlensäurefreien Flüssigkeiten für  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure überhaupt Lackmus von vornherein angewendet wird. Wer aber öfters Titrationen von kohlensäurehaltigen

Flüssigkeiten zu machen hat, wird viel Zeit sparen, wenn er sich auch bei  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure auf die Arbeit mit Methylorange so weit einübt, dass er auf einen Tropfen sicher geht. Bei  $\frac{1}{5}$ -Normalsäure wird also der Vortheil je nach den Umständen bei Lackmus oder bei Methylorange liegen.

III. Versuch mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure. Ich habe oben auseinandergesetzt, dass die Anwendung dieser Säure in wissenschaftlichen Laboratorien nur in seltenen Fällen, in Fabriken aber wohl nie einen Zweck hat, da die vermeintlich dadurch erreichte grössere Genauigkeit durch zweimaliges Füllen der Bürette, also durch Vermehrung der Ablesungsfehler, neben Zeitverlust erkauft werden muss. Immerhin wurden auch hiermit einige Versuche angestellt.

50 cc meiner Sodalösung verbrauchten  
a) bei Methylorange: 93,90—93,95, Mittel 93,925 cc.

b) bei Lackmus in Jenaer Glas: 93,75—93,70—93,80, Mittel 93,75 cc.

c) bei Lackmus in Thüringer Glas: 93,85—93,90—94,00, Mittel 93,92 cc.

Der Farbenübergang bei Methylorange auf „Neutralfarbe“ war hier doch nicht leicht zu treffen und hätte ein weniger Geübter auf mehrere Tropfen unsicher sein müssen. Bei Lackmus war bei Reinitzer's Verfahren der Übergang auf violett langsam, von diesem auf blau aber schnell und auf einen Tropfen wahrzunehmen, entschieden erheblich leichter als bei Methylorange, namentlich bei weniger guter Beleuchtung.

Ich stehe hiernach nicht an, zu erklären, dass für  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure Lackmustinctur von richtiger Beschaffenheit und nach der von Reinitzer vorgeschriebenen Art der Titrirung dem Methylorange in Bezug auf Schärfe des Farbenwechsels vorzuziehen ist. Dies wird aus den angegebenen Gründen nur selten von Interesse sein; für Wasseranalysen z. B. wird man wohl nach wie vor auch bei  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure Methylorange anwenden, um gleich kalt titriren zu können.

Ich glaube nunmehr mit aller Unparteilichkeit die relativen Vorzüge beider Indikatoren erörtert und namentlich auch den Verdiensten Reinitzer's um Verbesserung der Arbeit mit Lackmus volle Gerechtigkeit gezollt zu haben.