

# ÜBER DIE HALTBARKEIT VON TITRIERSÄUREN UND TITRIERLAUGEN.

## VERWENDUNG VON KUPFERFLASCHEN.

Von

**J. LINDNER,**

Innsbruck

*(Eingelangt am 22. Juli 1936.)*

Die Frage, wie lange sich der Wirkungswert einer Titrierflüssigkeit unverändert oder hinreichend unverändert erhalten läßt, ist bei der Beurteilung eines maßanalytischen Verfahrens von ausschlaggebender Bedeutung. Davon hängt die unmittelbare Durchführbarkeit der Titration zu gegebener Zeit und ihre Zuverlässigkeit ab, ferner die rationelle Auswertung der für die Titerstellung aufgewendeten Arbeitsleistung, die in der Mehrzahl der Fälle die Kosten der Reagenzien stark überwiegt. In den Handbüchern über Maßanalyse werden meist nur die Titeränderungen jener Lösungen besonders besprochen, deren wirksame Bestandteile zufolge ihrer chemischen Natur Umsetzungen erwarten lassen, wie Thiosulfat-, Permanganat-Lösung und dgl. Die gewöhnlich als azidimetrische und alkalimetrische Titrierflüssigkeiten verwendeten Laugen und Säuren wären an sich unbegrenzt haltbar, die Titeränderungen hängen von äußeren Einflüssen ab, die sich wenig zu einer kurzen zusammenfassenden Darlegung eignen. Praktisch kommt der Frage indessen die gleiche wichtige Bedeutung wie in anderen Fällen zu.

Erwägungen dieser Art mußten sich notwendig beim Versuche aufdrängen, die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse auf maßanalytische Grundlage zu stellen. Die Waage wird vom organischen Analytiker als stets gleichmäßig arbeitendes Meßinstrument betrachtet, bei der maßanalytischen Bestimmung muß dagegen nach irgendeiner, nicht genauer

festlegbaren Zeit die Notwendigkeit einer neuen Titerstellung in Betracht gezogen werden. Solchen Bedenken zu begegnen, kam es auf geeignete Unterbringung der Titrierflüssigkeiten und auf die Herstellung zweckmäßiger Titriervorrichtungen an. Über den erreichbaren Erfolg liegen heute hinreichend gesicherte Erfahrungen vor, die ein allgemeineres Interesse für das Gesamtgebiet der Alkalimetrie und Azidimetrie besitzen dürften.

In der Monographie<sup>1</sup> über die mikro-maßanalytische Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung, in den folgenden Hinweisen kurz mit Mngr. bezeichnet, sind für Salzsäure und Barytlaug im wesentlichen gleiche Gefäße und Vorrichtungen angegeben. Hier soll in erster Linie die in der Monographie nur nebenbei erwähnte Kupferflasche mit Nebeneinrichtungen beschrieben werden, die sich als geeigneter Behälter für Barytlaug zum Zwecke der Kohlen-säure-Bestimmung bewährt hat. Die anschließend folgende Begründung der Vorkehrungen zum Schutze der Titrierflüssigkeiten trifft sinngemäß auch für die schon beschriebene Vorrichtung mit Glasgefäß (Mngr. S. 332) zu, die für Salzsäure unverändert in Verwendung behalten wurde.

#### Titriervorrichtung mit Kupferflasche für Laugen.

Die Flaschen aus Feinkupfer, eine 3-Liter-Flasche für  $\frac{1}{20}$ -norm. Barytlaug und 5-cm<sup>3</sup>-Büretten, eine 4-Liter-Flasche für  $\frac{1}{10}$ -norm. Barytlaug und 10-cm<sup>3</sup>-Büretten, wurden von der G. A. SCHEID-schen Affinerie in Wien bezogen, ihre Form geht aus der Abb. 1 hervor. Die Abmessungen betragen für die größere Flasche: Durchmesser 160 mm, Höhe des Zylindermantels 200 mm, Höhe der Flasche samt Kegelstumpf 230 mm, Höhe des Halses 40 mm, lichte Weite 25 mm (zweckmäßig etwas weiter zu wählen), Wand-stärke der Flasche 1,5, des Halses 3 mm. Die Nähte sind mit Silber verlötet, die Innenfläche galvanisch versilbert.

Den Verschuß bildet eine 10 mm starke Kupferplatte a (Abb. 3), die mit dem unteren Teil in die Öffnung der Flasche eingreift, mit dem oberen breiten Teil auf den Rand des Flaschenhalses aufge-

<sup>1</sup> J. LINDNER, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementar-analyse. Berlin 1935.

schliffen ist (Abb. 2). Zur Dichtung wird zwischen die Schliff-Flächen ein schmaler Ring gelegt, den man aus einer dünnen Kautschukplatte ausschneidet. Die Platte wird mit einer Überwurfs-

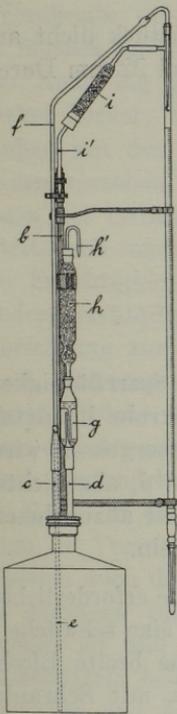


Abb. 1.

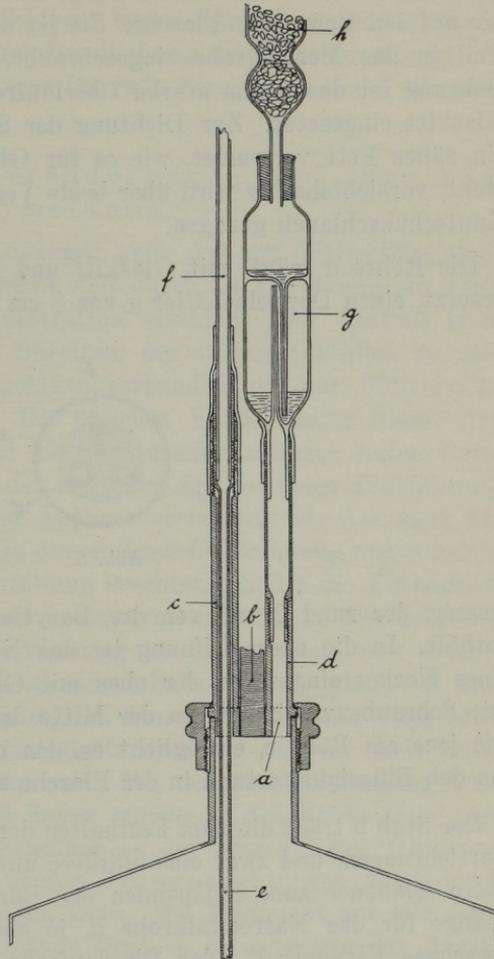


Abb. 2.

schraube fest niedergepreßt. Die Schraubenwindungen am Flaschenhalse sind nicht unmittelbar in den Kupferzylinder, sondern in eine aufgelötete Hülse aus Messing eingeschnitten.

In die Verschlußplatte sind in der Anordnung nach Abb. 3 ein 8 mm starker, 48 cm hoher Stativstab *b* und zwei Messingröhren *c* und *d* von 9 mm äußerem Durchmesser dicht eingelötet. Durch die Röhre *c* führt eine 2 mm weite, 3,5 mm starke Silber- röhre *e* bis auf den Boden der Flasche. Sie ist mit dem oberen, stärkeren Teil in das Messingrohr eingeschraubt, in die erweiterte obere Bohrung ist das 5 mm starke Überlaufrohr *f* aus Jenaerglas mit Glaskitt eingesetzt. Zur Dichtung der Schraubenwindungen wird ein zähes Fett verwendet, wie es für Glasschliffe zur Verfügung steht, vorsichtshalber wird über beide Verbindungsstellen noch ein Kautschukschlauch gezogen.

Die Röhre *d* trägt, mit Glaskitt und Schlauchstück dicht aufgesetzt, einen Doppelbehälter *g* von 8 cm Höhe und 22 mm Durch-

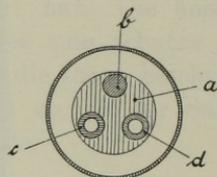


Abb. 3.

messer, der rund 2 cm<sup>3</sup> von der Barytlauge als Sperrflüssigkeit enthält. In die obere Öffnung ist das Natronkalkrohr *h* mittels eines Korkes eingesetzt, der oben mit Glaskitt übergossen wird. Die Schraubenverbindung in der Mitte des Rohres *d*, abgedichtet wie jene am Rohr *c*, ermöglicht es, den oberen Teil abzunehmen, um den Flüssigkeitsstand in der Flasche zu ermitteln.

Der Stab *b* trägt die zum Festhalten der Glasteile erforderlichen Vorrichtungen, und zwar eine stärkere untere und eine schwächere obere Klammer zum Einspannen der Bürette, eine breite Blechspanne für das Natronkalkrohr *h*, je eine kleine, mit Schraube versehene Klammer für das Überlaufrohr *f* und für das Einsatzröhrchen *i* am Natronkalkrohr *i* (s. Abb. 1).

Die Füllung der Bürette wird in leicht ersichtlicher Weise vorgenommen, indem man mittels eines Schlauches am Röhrchen *i* ansaugt. Das freie Ende dieses Schlauches, in der Abbildung fort-

gelassen, wird beim Stillstand des Apparates mit der Mündung des Röhrchens  $h'$  am unteren Natronkalkrohr  $h$  verbunden. Die in die Bürette hineinragende Spitze von  $f$  muß so dünn ausgezogen sein, daß die überlaufende Lauge an der Bürettenwand abläuft, ohne den Querschnitt durch Bildung eines Flüssigkeitsfadens abzuschließen. Einrichtung und Handhabung der Bürette stimmt im übrigen vollständig mit jener für Salzsäure (s. a. a. O.) überein.

### Ursachen der Titeränderungen und ihre Vermeidung.

Verdünte wässrige Lösungen nach Art der Titrierflüssigkeiten müssen im Laufe längerer Zeit durch die Berührung mit Luft eine Änderung der Konzentration erfahren. Der Einfluß tritt stärker hervor, wenn die Büretten, um offenes Umfüllen zu vermeiden, mit den Vorratsgefäßen verbunden und mit Füllvorrichtungen versehen werden. Die üblichen Vorrichtungen dieser Art lassen bei Luftdruck- und Temperaturschwankungen freien Luftzutritt und -austritt zu, der mit einer fortlaufenden Fortführung von Feuchtigkeit aus dem Apparat verbunden ist. Als ganz besonders nachteilig wurde in dieser Hinsicht die häufig angewendete Einrichtung zur Bürettenfüllung erachtet, bei der die Flüssigkeit durch Einpumpen von Luft in das Vorratsgefäß in die Meßröhre hinaufgedrückt wird. Die Wirkung des Luftwechsels wird erhöht, wenn der Ausgleich durch ein eingeschaltetes Natronkalkrohr hindurch zustandekommt, sie erfährt ferner eine schroffe Steigerung im Maße, in dem der Flüssigkeitsvorrat ab und der freie Luft Raum im Vorratsgefäß zunimmt. Mit dem letzten Vorgang tritt zugleich auch der Einfluß immer stärker in den Vordergrund, der im Absetzen von Kondenswasser an der oberen freien Glaswand gelegen ist und der bei großen Titriervorrichtungen nicht durch Umschütteln behoben werden kann. Mit Rücksicht auf alle diese Einflüsse und Zusammenhänge liegt es im Interesse des Analytikers, der Titeränderungen hintanhaltet und die für die Herstellung der Titerflüssigkeit aufgewendete Arbeit möglichst vorteilhaft auswerten will, mit verhältnismäßig großen und zum größeren Teil gefüllten Vorratsgefäßen zu arbeiten, die Lösungen also nicht bis zu geringen Resten auszunützen. Der zwischen Titrierflüssig-

keit und Natronkalk eingeschaltete Behälter (g in der Abb., vgl. auch Mngr., S. 333) mit Sperrflüssigkeit soll zum Teil die wasserentziehende Wirkung des Natronkalkes ausgleichen, hauptsächlich aber auch den Luftwechsel beschränken. Der letztere wird im übrigen, wenn der Apparat nicht in Verwendung ist, wirksam unterbunden, indem die beiden Natronkalkröhrchen (h und i) mit einem Schlauch verbunden werden. Hervorzuheben ist, daß die Vorteile dieser Vorkehrungen unbedingte Dichtheit aller Verschlüsse und Verbindungsstellen voraussetzen.

Die Füllung der Bürette durch Ansaugen am Natronkalkröhrchen i hat, wie leicht zu überblicken ist, keine schädliche Luftzirkulation zur Folge, weil sich der kleine Hohlraum, in dem ein Unterdruck hergestellt wird, zum größten Teil mit Flüssigkeit füllt. Im übrigen würde sich ein allfälliger geringer Einfluß bei jeder Füllung übereinstimmend geltend machen und auf keinen Fall auf den Flüssigkeitsvorrat zurückwirken.

Wesentlich anders als die sehr allmähliche Fortführung von Wasser durch Luftwechsel äußern sich die Störungen, die durch Zuführung flüchtiger Verunreinigungen verursacht werden. Zum Schutze gegen Kohlensäure werden Flaschen mit Titrierlaugen allgemein mit Natronkalkröhren versehen. Titriersäuren würden in reiner Atmosphäre einer derartigen Vorkehrung nicht bedürfen, da sich der Gehalt an Kohlensäure selbst in Wasser nur auf eine molekulare Konzentration von  $1,5 \times 10^{-5}$  einstellt<sup>2</sup>. Die unbestimmte, aber weitgehende Kohlensäure-Anreicherung in Laboratoriumsluft und die Möglichkeit des Auftretens anderer saurer Dämpfe läßt die Anbringung von Natronkalkröhren auch auf den Flaschen mit Säure als angemessen erscheinen (s. Mngr. S. 207).

Die in Laboratoriumsräumen gelegentlich auftretenden Dämpfe, die auch basische Verbindungen enthalten können, könnten unter Umständen noch weitergehende Schutzmaßnahmen erfordern, wenn sich die Aufstellung der Titriervorrichtungen in solchen Räumen nicht umgehen läßt. Einige Sicherheit dürfte aber in solchen Fällen auch schon die Einschaltung der Sperrflüssigkeit (Behälter g

<sup>2</sup> Vgl. J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, II. Teil, S. 77; Berlin, 1928, ferner auch Mngr. S. 237.

in der Abbildung) und die Abschließung der Apparatur nach außen durch Verbindung der Natronkalkröhrchen (h und i) bieten.

Die Aufnahme schwach saurer oder schwach basischer Verbindungen durch die Titrierflüssigkeiten ist bei Kohlensäurebestimmungen von besonderem Belang, da den damit unterlaufenden Unsicherheiten auch durch neuerliche Titerstellung nicht vollständig abgeholfen werden kann<sup>3</sup>.

Inwieweit Titriersäuren und -laugen durch unmittelbare Berührung mit Materialien wie Kork, Kautschuk, Fettsubstanzen in Glasschliffen beeinflusst werden können, dürfte sich einer allgemeinen Beantwortung entziehen und z. T. auch von der zufälligen Beschaffenheit dieser Stoffe abhängen. Auf Störungen im reinen Ablauf der Flüssigkeit in der Bürette, die verursacht werden könnten, sei nebenbei hingewiesen. Grundsätzlich ist aber festzustellen, daß Kork und Kautschuk für Kohlensäure und Wasser nicht undurchlässig sind und daß Teile der Flüssigkeit, die sich lange Zeit etwa in einem Verbindungsschlauch befinden, zweifellos merkliche Mengen Wasser nach außen abgeben. Verbindungsschläuche solcher Art sind an den beschriebenen Titriervorrichtungen ohne besonderen experimentellen Nachweis einer schädlichen Wirkung vermieden worden.

Für den Verschluß der Vorratsflaschen werden Stopfen aus Kork oder Kautschuk allgemein verwendet, besonders dann, wenn zur Herstellung einer dauernden Verbindung mit der Bürette Röhren in die Flasche eingeführt werden müssen. Nach eigenen Versuchen über Fehlerquellen in der Elementaranalyse<sup>4</sup> könnte ein Verlust von Wasser bei Korkverschlüssen nach langem Stehen nachweisbar werden, kaum aber bei festen, spezifisch schweren Kautschukstopfen, in beiden Fällen vollständig dichtes Sitzen der Stopfen und Röhren vorausgesetzt. Als undurchlässig sowohl für Kohlensäure wie auch für Wasser können die porenlos erstarrenden Vergußmassen, wie Siegellack oder Glaskitt (Wachs und Kolophonium), gelten, mit denen man Korkverschlüsse nach außen zu überdecken pfl egt. Zweifellos sind solche Verschlüsse an sich einwandfrei, praktisch liegt jedoch eine Gefahr im Auftreten undichter

<sup>3</sup> Vgl. Mng. S. 233, ferner auch die u. folgenden Angaben über Kieselsäure.

<sup>4</sup> Mng. S. 50, Ber. d. ch. Ges. **63**, 1672 (1930).

Stellen, wenn sich in der dichten Kruste, besonders im Umkreis um die eingesetzten Röhren, Sprünge bilden.

Von größerer grundsätzlicher Bedeutung als alle bisher erwähnten Einflüsse ist für die Alkalimetrie und Azidimetrie die mangelhafte Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Wasser, im besonderen gegen alkalische Flüssigkeiten. So gut die Tatsache im ganzen dem Chemiker, Physiker, Techniker geläufig ist, scheint sie doch gerade auf diesem Gebiete noch unterschätzt zu werden. Der weitgehende Unterschied im Verhalten des Glases gegen Säuren und Alkalien bedingt, daß das Gefäßmaterial für die beiden Maßflüssigkeiten ganz verschieden zu beurteilen ist. Im Vordergrund der Betrachtung steht meist einseitig die Abgabe von Alkalien an die wässrige Lösung, die auch die wesentliche Richtschnur bei der Herstellung der relativ widerstandsfähigen Spezialgläser gebildet haben dürfte. Bekannt ist auch der Einfluß höherer Temperaturen auf den Lösungsvorgang wie auch die naheliegende Abhängigkeit von der Größe der Berührungsfläche. In Büretten eingefüllte Titrierlaugen lassen schon nach einigen Tagen eine Änderung des Titers erkennen. Die Unzulässigkeit, das Glas schlechthin als universelles Gefäßmaterial zu betrachten, läßt sich anschaulich demonstrieren, indem man heißes Wasser bei Gegenwart von Glaswolle auf neutrale Reaktion zu titrieren sucht.

Wenig beachtet wird im allgemeinen der Übergang anderer Glasbestandteile in die Lauge, insbesondere von Kieselsäure, der aber für alkalimetrische und acidimetrische Arbeiten von besonderer und eigenartiger Bedeutung ist. Die ersten Feststellungen dieser Art sind aus den oberwähnten Versuchen<sup>5</sup> zur Einführung der maßanalytischen Kohlensäurebestimmung durch Auffangen mit Barytlauge hervorgegangen.

Die zunächst nachgewiesene Wirkung lag in der Eigenschaft der Kieselsäure, neben Bariumcarbonat in Form von Bariumsilicat auszufallen und sowohl bei der Bestimmung freier Kohlensäure als auch bei der Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Laugen zu hohe Werte vorzutauschen. Die Wirkung beschränkt sich jedoch nicht auf diese Erscheinung und auch nicht allein auf die Kohlen-

---

<sup>5</sup> Mng. S. 239; Ztschr. analyt. Chem. **72**, 135 (1927); **78**, 188 (1929); **94**, 1 (1933).

säurebestimmung. Durch das verschiedene Verhalten der Kieselsäure gegen Methylorange oder Methylrot und gegen Phenolphthalein weichen die mit den verschiedenen Indikatoren erhaltenen Umrechnungsfaktoren weiter voneinander ab und verursachen bei der Bestimmung des genauen Titers Unsicherheiten<sup>6</sup>, der unschärfere Farbumschlag des Phenolphthaleins macht sich außerdem auch noch bei der eigentlichen Titration geltend. Der störende Einfluß muß aber, in ähnlicher Weise wie bei der Kohlensäurebestimmung, allgemein bei der Titration schwacher Säuren mit Phenolphthalein auftreten und auch bei Verwendung kieselensäurehaltiger Natron- oder Kalilauge nachweisbar sein. Die unsichere Reaktion der Kieselsäure gegen Phenolphthalein muß sich, freier gesagt, je nach ihrer Anreicherung in der Lauge, auch bei der Titration anderer schwacher Säuren auswirken und ihr Auftreten stellt demnach, unabhängig von der Titeränderung durch Aufnahme von Alkalien, eine Fehlerquelle besonderer Art dar.

Die Erwartung, der Aufnahme von Kieselsäure durch Verwendung von Gefäßen aus resistenterem Jenaerglas begegnen zu können, bewährte sich nicht<sup>7</sup>, und eine bestimmte Glasorte, die in dieser Hinsicht Vorteile böte, kann heute nicht angegeben werden. Ein vorläufiger Ausweg, der auch in die Anleitung der Monographie aufgenommen wurde, ergab sich damit, daß die Vorratsflaschen auf der Innenseite mit einem Paraffinüberzug versehen wurden. Die Abhilfe befriedigte nicht vollständig, weil die Lauge in solchen Flaschen eine gelbliche Farbe annahm und weil sich die störenden Erscheinungen bei der Nachprüfung des Titers (s. o.) nicht als hinreichend behoben herausstellten. Nach längerem Stehen trat oft eine Ablösung des Paraffinüberzuges von der Glaswand ein. Die Erfahrungen haben zur Einführung der beschriebenen Kupferflaschen geführt, die sich, vom unbestreitbaren Nachteil der Undurchsichtigkeit abgesehen, als zweckmäßig bewährten.

#### Praktische Erfahrungen.

Die praktischen Erfahrungen über die Haltbarkeit von Titerwerten können, obgleich über Jahre sich erstreckend, mit wenigen Zahlenangaben zum Ausdruck gebracht werden. Die Herstellung

<sup>6</sup> Mng. S. 233 und 244.

<sup>7</sup> Mng. S. 243, Ztschr. analyt. Chem. 78, 188 (1929).

der Lösungen und die Titerstellung erfolgte stets nach den Darlegungen in der Monographie, S. 233 ff. und 336 ff. Als wesentlich wurde in erster Linie die Konstanz des Titers der Salzsäure betrachtet, die als Standardlösung dient und nach der der Titer der Barytlaug bestimmt wird. Der Unterschied, der sich bei der letzteren Bestimmung je nach Verwendung von Methylrot oder von Phenolphthalein ergibt, beträgt bei vorschriftsmäßig hergestellten  $\frac{1}{10}$ -norm. Flüssigkeiten gegen 0,1%, bei  $\frac{1}{20}$ -norm. gegen 0,2%<sup>8</sup>. Eine Zunahme dieses Unterschiedes kommt durch Zutritt jeder schwach sauren oder schwach basischen Substanz zu den Titrierflüssigkeiten zustande und kann kaum vollständig vermieden werden. Mit stärkeren Abweichungen geht aber die allgemeine Brauchbarkeit der Lösungen für genaue Titrations, besonders für die Kohlensäurebestimmung, verloren<sup>9</sup>, so daß die mit Methylrot und Phenolphthalein ermittelten Vergleichszahlen zwischen beiden Flüssigkeiten durch ihren Unterschied einen Maßstab für die Verwendbarkeit der Lösungen ergeben. Neben Titerwerten, die zu verschiedenen Zeiten erhalten wurden, werden daher im folgenden auch Beobachtungen über die Zunahme dieser Abweichung nach bestimmten Zeiten angegeben. Bei allen Angaben handelt es sich um Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

Die Zahlenwerte sind den zahlreichen Eintragungen des Laboratoriumsbuches entnommen, die bei der Ausarbeitung der maßanalytischen Methode der Elementaranalyse gesammelt wurden, und nach dem Gesichtspunkte vollkommener Vergleichbarkeit ausgewählt. Ausgeschieden wurden z. B. Titerwerte, die nicht unter Verwendung der gleichen Büretten bestimmt wurden. Die Neubestimmungen wurden dagegen vielfach von Mitarbeitern, bzw. von anderen Mitarbeitern als die ursprünglichen Titerbestimmungen ausgeführt, allerdings stets nach dem gleichen Vorgange.

Für eine  $\frac{1}{20}$ -norm. Salzsäure in einer 3 Liter fassenden Flasche, eingerichtet nach der Beschreibung in der Monographie, aber ohne den Behälter mit Sperrflüssigkeit (g in der Abb.) wurden die folgenden genauen Titerfaktoren gefunden:

im April 1931	1,0051
im März 1932	1,0058.

<sup>8</sup> Mng. S. 236.

<sup>9</sup> Mng. S. 237.

Für eine neue  $1/20$ -norm. Säure im gleichen Behälter

im September 1932	1,0015
Ende Dezember 1932	1,0018

Für eine  $1/20$ -norm. Barytlauge in einer mit Paraffin ausgekleideten Glasflasche von 3 Litern, im übrigen der Vorrichtung für die  $1/20$ -norm. Salzsäure entsprechend, ohne Sperrflüssigkeit, ergab sich mit Methylrot

im Dezember 1931	1,0493
im März 1932	1,0512

Der Unterschied zwischen Methylrot und Phenolphthalein stieg von 0,22 auf 0,31% an. In einem anderen Falle wurde bei  $1/20$ -norm. Barytlauge in derselben paraffinierten Flasche in 6 Monaten eine Zunahme dieser Differenz von 0,19 auf 0,40% festgestellt.

Der Titer einer  $1/20$ -norm. Barytlauge in einer Kupferflasche von 3 Litern mit Vorrichtung nach obiger Beschreibung betrug

im September 1932	0,9998
Ende Dezember 1932	1,0004

Die Differenz zwischen dem Säurebedarf gegen Methylrot und Phenolphthalein betrug anfangs 0,17%, Ende Dezember 0,40%, bei Verwendung einer frisch bereiteten  $1/20$ -norm. Salzsäure (Jänner 1933) wieder 0,20%. Der Grund für die größere Abweichung war daher in diesem Falle in der Salzsäure gelegen.

Eine neue  $1/20$ -norm. Barytlauge im gleichen Behälter und mit gleicher Vorrichtung ergab mit Methylrot

im März 1933	1,0031
im Juli 1936	1,0025

im Vergleich zur selben, ebenfalls über drei Jahre stehenden  $1/20$ -norm. Salzsäure. Der Unterschied zwischen dem Methylrot- und Phenolphthalein-Titer betrug zu Anfang 0,18% und zeigte bei der letzten Bestimmung keine merkliche Zunahme. Die Verhältnisse lagen in diesem Falle besonders günstig, weil die Flüssigkeiten kaum verwendet wurden und die Flaschen fast vollständig gefüllt stehen blieben.

Eine  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure in einer 5-Liter-Flasche aus Jenaerglas, ganz nach Angabe in der Monographie, zeigte folgende Titer:

im Februar 1930	0,9995
im April 1931	0,9988

Eine neuere n/10-norm. Säure im gleichen Behälter zeigte

im April 1933	1,0013
im Mai 1935	1,0019

wobei der Säurevorrat schließlich etwa zur Hälfte erschöpft war. Als Sperrflüssigkeit diente in beiden Fällen  $\frac{1}{10}$ -norm. Barytlauge.

Bei einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Barytlauge in einer 5-Liter-Flasche aus Jenaerglas mit Paraffinüberzug, ganz nach den Angaben der Monographie eingerichtet, stieg der Unterschied der Titerwerte mit Methylrot und Phenolphthalein in 6 Monaten von 0,13% auf 0,33% an.

Für eine  $\frac{1}{10}$ -norm. Barytlauge in einer Kupferflasche zu 4 Litern mit Vorrichtung nach obiger Beschreibung wurden mit Methylrot die Titer gefunden:

im April 1933	1,0133
im Juli 1934	1,0155
im Dezember 1934	1,0154
im April 1935	1,0160

Der Titer gegen Phenolphthalein wich davon im April 1933 um 0,09%, im April 1935 um 0,15% ab.

Der Inhalt der Kupferflasche betrug in diesem Falle zum Schlusse ein Viertel des ursprünglichen Vorrates und erwies sich bei der Entleerung als vollständig klar und karbonatfrei. Silber war von der bariumchloridhaltigen Lösung nicht in nachweisbarer Menge aufgenommen worden, dagegen konnte eine belanglose Spur von Kupfer nachgewiesen werden. Ob die Versilberung der Innenseite der Flasche vorteilhaft oder vielleicht belanglos ist, kann nach dieser Feststellung nicht entschieden werden.

Die Titerwerte erweisen sich bei Salzsäure konstanter als bei Barytlauge, auch wo für letztere Kupferflaschen verwendet wurden. Der Grund dürfte hauptsächlich darin liegen, daß der Aufwand an Lauge stets größer, die Flasche daher bald nach der ersten Einstellung weiter entleert war als jene für Salzsäure. Die Kupfer-

flasche besitzt außerdem bei den  $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen einen geringeren Fassungsraum als die zugehörige Flasche für Säure. Der Vorteil der Metallflasche kommt in der dauernd besseren Übereinstimmung zwischen dem Methylrot- und Phenolphthalein-Titer der Barytlaugen eindeutig zum Ausdruck. Die Änderungen der Salzsäure sind in allen Fällen selbst nach mehr als einjährigem Stehen so gering, daß sie kaum eindeutig über den Bereich der unvermeidlichen Versuchsfehler hinausgehen.

Die Zahlen beweisen eindeutig, daß sich durch zweckmäßige Vorratsgefäße und Vorrichtungen für Titriersäuren und -laugen eine Belastung des Analytikers, die in der notwendigen Neubestimmung der Titer läge, praktisch vollständig vermeiden läßt.