

Bei dieser Confusion schien es nicht angezeigt, die erhebliche Mühe der Berechnung von neuen Tabellen an eine so unsichere Basis zu wenden, die vielleicht in wenigen Jahren verlassen sein wird. Wir haben deshalb die unverrückbare Grundlage der wirklichen specifischen Gewichte gewählt, und denselben nur die „rationellen“ Baumé-Grade beigefügt, mit Bruchtheilen in der ersten Decimale. Letzteres gestattet die leichte Benutzung unserer Tabelle auch in solchen Fabriken, welche Baumé-Aräometer verwenden, vorausgesetzt, dass diese richtig sind, was sehr häufig nicht zutrifft. Es seien nur noch folgende, wenn auch eigentlich selbstverständliche Erläuterungen gegeben:

1. Die Procente sind zwar auf Hundertstel angegeben, aber nur zur genaueren Bestimmung der ersten Decimale. Die wirkliche Genauigkeit ist nur $\pm 0,05$ Proc. (Bei gewöhnlichen schon sehr sorgfältig ausgeführten Analysen kann man nur auf $\pm 0,1$ Proc. rechnen.)

2. Die Zahlen der Tabelle gelten nur für chemisch reine Säure. Die Abweichungen hiervon sind bei den Säuren bis ungefähr 1,75 nur unbedeutend und können in der Praxis vernachlässigt werden; bei stärkeren Säuren aber sind stets so viele Verunreinigungen vorhanden, dass das spec. Gew. immer erheblich höher als auf der Tabelle ausfällt. Der Käufer kann also nicht erwarten, bei einer Säure von 1,840 einen Gehalt von 95,6 Proc. zu finden.

3. Die Beobachtungen müssen bei 15° oder möglichst nahe daran angestellt werden; anderenfalls sind sie nach der Tabelle in Lunge's Taschenbuch für die Sodafabrikation etc. S. 102 ff. zu corrigiren.

Zur gasvolumetrischen Analyse durch Wasserstoffsperoxyd.

Von

G. Lunge.

In Heft 3 d. Zsch. finden sich Beiträge von A. Baumann und L. Vanino über gasvolumetrische Analyse durch Wasserstoffsperoxyd, die mich zu einigen Bemerkungen veranlassen.

Es kann mir nur erfreulich sein, dass Baumann und Vanino die von mir i. J. 1885 vorgeschlagenen und seitdem regelmässig in

meinem Laboratorium als Übungsaufgaben ausgeübten Bestimmungsmethoden für activen Sauerstoff im Braunstein, Kaliumpermanganat und Chlor (ich benutze sie auch für Kaliumferricyanid, Bleisuperoxyd u. s. w.) geprüft und deren Genauigkeit nachgewiesen haben; ihre Arbeiten sind somit willkommene Ergänzungen zu meinen im 1. Heft d. Zsch. gemachten Mittheilungen. Auch sind die von ihnen ausgearbeiteten Tabellen für Berücksichtigung von Temperatur und Druck bei den Analysen sehr nützlich, selbst neben den von mir schon 1879 berechneten und vielfach gebrauchten allgemeinen Corrections-Tabellen für Gasvolume, die durch Wiedergabe in verschiedenen Werken und Abdruck in Plakatform (bei E. Leybold in Cöln) weit verbreitet sind; oder neben den verschiedenen Gasvolum-Reductionsinstrumenten, soweit sie bisher bekannt waren. Ich würde in der That die Baumann'schen und Vanino'schen Tabellen für Mangandioxyd, activen Sauerstoff und Chlor noch weit mehr als wichtiges Mittel zur Verbreitung meiner Methoden begrüßen, wenn nicht diese, sowie alle analogen Tabellen für Kohlensäure, Ammoniak, Stickstoff u. dgl. in Zukunft vollständig entbehrlich gemacht würden, wie wir in der nächsten Mittheilung sehen werden. Übrigens ist bei allen diesen Tabellen der Übelstand nicht aus den Augen zu lassen, dass sie zu unrichtigen Ergebnissen führen, falls zwischen der Abwägung der Substanz und der letzten Ablesung des Gasvolums irgend welche Änderung der Temperatur oder des Luftdrucks stattfindet (für 1° C. z. B. = 0,4 %).

Im Übrigen sind die von Baumann und Vanino in meinen Methoden angebrachten Änderungen grösstentheils unerheblich, in einem Falle jedoch unstatthaft. Ich werde alle diese Punkte kurz besprechen.

Baumann, wie auch Vanino, bedienen sich statt des Nitrometers des, ihnen als Agriculturchemikern allerdings am nächsten liegenden, Azotometers oder des Dietrich'schen Apparates. Eine Abänderung meiner Methode liegt wahrlich hierin nicht, nicht einmal eine Neuerung, da ich gleich bei deren erster Ausarbeitung bemerkt habe, dass man Wassermäntel um das Entwicklungsfläschchen und das Messrohr, wie beim Azotometer und vielen ähnlichen Apparaten, anbringen könne. In der Praxis habe ich allerdings hiervon abgesehen, da ein grosser Vorzug des Nitrometers, seine Handlichkeit und Billigkeit, dadurch beeinträchtigt wird, und sehr viele im Laufe der Jahre von meinen Schülern vorgenommene Controlversuche gezeigt haben, dass man bei einiger

(sehr schnell zu erlangender) Übung und der selbstverständlichen Vorsicht zur Vermeidung von Temperaturschwankungen, wie ich sie in Heft 1 d. J. in's Gedächtniss zurückgerufen habe, völlig übereinstimmende Resultate mit dem Nitrometer oder dem Azotometer (mein Instrument ist ein Wagner'sches) bekommt. Es ist aber im Übrigen ganz gleichgültig, ob man meine Methoden mit diesem oder jenem Instrumente ausführen will, da ja alle die gleiche Wirkung haben: hierin liegt keine Neuerung.

Ganz unbegründet ist die Ausstellung Baumann's, dass im Nitrometer eine falsche Ablesung von 0,1 cc stets einen Fehler von 0,2 bis 0,3 Proc. im Analysenresultat bewirken müsse. Baumann scheint nur die 50 cc fassenden, nicht die 100 bis 140 cc fassenden „Kugelnitrometer“ zu kennen, die ich schon i. J. 1881 construirt und in der „Chem. Ind.“ 1881 S. 347 beschrieben, auch in dieser Zsch. 1890 S. 8 wieder gezeigt habe, und welche längst in den Händen sehr vieler Chemiker sind. Dass diese dem 100 cc fassenden Azotometer nicht an Genauigkeit nachstehen, liegt auf der Hand. Ganz unverständlich ist mir der Vorwurf, ich habe nicht die in Arbeit zu nehmende Menge von Braunstein angegeben, von der doch die Genauigkeit der Resultate abhängt. Dass dem so ist, weiss doch, wie ich voraussetze, nicht nur jeder Chemiker, sondern selbst jeder zum Titriren angelernte Laboratoriumsjunge.

Nur eine der von Baumann's Ausstellungen kann ich wenigstens theilweise anerkennen, dass ich nämlich das Gewicht von 1 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm zu hoch (1,4333 mg statt 1,43003 mg) angenommen habe, wodurch angeblich ein Fehler von 0,27 Proc. bei einem Braunstein von 77 Proc. entstehe. Letzteres ist an sich zu hoch gegriffen, denn das Verhältniss ist 1,43003 : 1,4333 = 77 : 77,17. Aber in Wirklichkeit verschwindet der Fehler fast ganz, wenn man ansieht, wie ich zu der Zahl 1,4333 gekommen bin. In der Vorbemerkung zu meinem „Taschenbuche für Sodafabrikation“ (S. XII) erwähne ich, dass die Atomgewichte abgerundet und dieselben Zahlen in dem ganzen Werke durchgeführt worden seien, weil die sogenannten „genauen“ Atomgewichte von verschiedenen Chemikern ungleich angenommen und öfters durch neue Bestimmungen verschoben werden, während über die abgerundeten Atomgewichte der wichtigeren Elemente allgemeine Übereinstimmung herrscht. Man kann ja darüber streiten, ob dieser Standpunkt richtig war; ich hatte ihn erst nach Berathung mit mehreren Fachmännern ersten Ranges angenommen. Ich war nun auf die

Zahl 1,4333 gekommen, indem ich das als Grundlage angenommene Litergewicht des Wasserstoffs = 0,08958 g mit dem abgerundeten Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 multiplicirte. Bei Anwendung der jetzt für H = 1 ziemlich allgemein für genauer angenommenen Zahl von O = 15,96 kommt man allerdings auf eine der von Baumann angenommenen viel nähere Zahl (1,4297). Schon dass, wie er selbst anführt, für Paris und Berlin, bei sonst gleichen Grundlagen, das Litergewicht des Sauerstoffs einen Unterschied von 0,06 Proc. zeigt, dass aber nach Ostwald (Ber. deutsch. G. 1889 S. 1023) noch immer eine Unsicherheit in dem Verhältnisse der Atomgewichte von H : O im Betrage von 0,3 Proc. besteht, zeigt wohl, dass die Abweichung meiner Berechnungsart von derjenigen Baumann's (0,17 Proc. bei 77 Proc. Braunstein) eine leicht erklärliche ist. Leider steht es ja mit den fundamentalen Grundlagen unserer analytischen Daten in nur wenigen Fällen besser, in um so mehr Fällen weit schlimmer, und kann man es gar nicht genug verurtheilen, wenn manche Chemiker sich in Analysenangaben gefallen, welche noch Hunderttausendstel des Betrages (z. B. 99,999) bezeichnen sollen. So schwanken ja auch die neuesten Angaben über das Atomgewicht des Mangans zwischen 54 und 55, was eine Unsicherheit von 1,17 Proc., also fast das Siebenfache der mir vorgeworfenen Ungenauigkeit, in die Ergebnisse bringt.

Berechnet man zwar das Litergewicht des Sauerstoffs nach Baumann, aber auch bei der Formel des Braunsteins den Sauerstoff mit 15,96, und nimmt man für das Mangan die runde Zahl 55 an, welche Ostwald für die beste hält (allerdings für O = 16), so kommt man auf eine mit der meinigen fast vollkommen stimmende Zahl (Factor 3,894 statt 3,896).

Indessen will ich gern anerkennen, dass Baumann zu der Annahme seines Factors (3,8825) vollauf berechtigt ist, und dass mithin die von ihm aufgestellte Tabelle für die volumetrische Braunsteinanalyse ohne Weiteres benutzt werden kann, obwohl dieselbe freilich bei Anwendung des in der nächsten Mittheilung beschriebenen Instrumentes ganz entbehrlich wird.

Die einzige wirkliche Modification meines Verfahrens, welche Baumann anführt, besteht nur darin, dass er bei solchen Braunsteinen, welche sich in der Kälte mit Wasserstoffsuperoxyd zu schwer zersetzen, Erwärmung auf 70° vorschreibt. Mir waren bisher solche Braunsteine bei unseren praktischen Übungen nicht vorgekommen; sie

sind jedenfalls nur selten, und in manchen Fällen wird die schwere Zersetzlichkeit nur von ungenügend feinem Zerreiben herzuschreiben sein. In dieser Beziehung besteht jedenfalls vollkommener Parallelismus zwischen meiner und der Fresenius'schen Oxalsäure-Methode; auch bei letzterer bemerkt man die aussergewöhnlich schwere Zersetzbarkeit mancher Braunsteinsorten.

Vanino hat zunächst meine Methode zur Titerstellung des Kaliumpermanganats ohne Wage, Gewichte und bekannte Grundsubstanz geprüft, deren Genauigkeit ich in d. Z. 1890 S. 10 nachgewiesen habe. Vanino bestätigt dies vollkommen, ohne übrigens irgend welche Veränderung der Methode eingeführt, oder durch Vertauschung des Nitrometers mit dem Azotometer einen wirklichen Vortheil erreicht zu haben. Wie schon oben gesagt, ist es bei gewöhnlicher Sorgfalt gleichgiltig, welches der verschiedenen gasvolumetrischen Instrumente angewendet wird. Die von Vanino berechnete Tabelle für die Litergewichte des Sauerstoffs bei 700 bis 770 mm Druck und bei 10 bis 25° wäre ebenfalls als sehr nützlich zu begrüssen, wenn sie nicht, wie alle ähnlichen, in Zukunft überflüssig würde. Ich möchte nur nochmals darauf aufmerksam machen, dass man zur Erzielung genauer Resultate das Chamäleon sehr stark ansäuern muss.

Vanino hat endlich auch meine auf derselben Grundlage beruhende Chlorkalkmethode geprüft und richtig befunden, und auch dafür eine Tabelle berechnet. Von den von ihm als Unterschiede zwischen seinem und meinem Verfahren angeführten Punkten sind zwei, nämlich die Anwendung des Azotometers und die Ausführung der Controlanalysen durch die Jodmethode, statt der Penot'schen Arsenmethode, doch wahrlich keine Abänderungen meiner Methode. Nur der dritte Punkt ist eine solche Abänderung gegenüber meiner jetzigen Methode (vgl. am Schlusse), aber eine verwerfliche. Vanino arbeitet nämlich mit dem gewöhnlichen, stets sauren Wasserstoffsuperoxyd des Handels, das nicht immer, wie er annimmt, nur schwach sauer ist. Meine Vorschrift, das Wasserstoffsuperoxyd durch Natronlauge ganz schwach alkalisch (eigentlich nur neutral) zu machen, nämlich bis zum Entstehen einer schwachen Trübung (durch Thonerde u. dgl.), verwirft er, ohne sie zu prüfen. Ich muss aber umgekehrt Vanino's Abänderung verwerfen, denn sie lässt ausser Acht, dass der Chlorkalk immer ein wenig Kohlensäure enthält, und daher die Resultate bei Anwendung selbst eines

schwach sauren Wasserstoffsuperoxyds zu hoch ausfallen können. Bekanntlich wird Chlorkalk immer in trüber Lösung titirt, und bekommt man mithin den kohlen-sauren Kalk hinein, der von dem nie vollständigen Brennen des Ätzkalks, sowie dem Kohlen-säuregehalt des Chlors und der aus der Luft später angezogenen Kohlensäure her-stammt. Selbst ein von Schäppi und mir (Dingl. 1880, 237, 72) mit peinlichster Sorgfalt aus den reinsten Materialien im Laboratorium hergestellter Chlorkalk, mit 43,13 Proc. bleichendem Chlor, wie er so rein in der Praxis nie vorkommt, zeigte noch 0,42 Proc. CO_2 = 0,96 Proc. Ca CO_3 . Allerdings ist daneben stets Ätzkalk vorhanden, und wird auch die Kohlensäure zum Theil im Wasser gelöst bleiben, so dass unter Umständen bei Anwendung von sehr schwach saurem Wasserstoffsuperoxyd gar kein oder doch kein merkbarer Fehler entstehen wird; aber dies kann man nicht vorher wissen, und sollte daher nicht eine Fehlerquelle einführen, welche sich durch Neutralisation des Wasserstoffsuperoxyds so leicht vermeiden lässt. Bei grösserem Säure-gehalt des Wasserstoffsuperoxyds, wie ihn z. B. der von mir verwendete käufliche Artikel einmal enthielt, trat sogar Chlorgeruch auf. Ich habe aber seit Erscheinen der Vanino'schen Arbeit noch eine grössere Anzahl von vergleichenden Versuchen mit dem käuflichen und dem nach meiner Vorschrift neutralisirten Wasserstoffsuperoxyd angestellt, und habe bei dem ersteren stets ein wenig mehr Gas als bei dem letzteren erhalten (etwa 0,3 cc auf 120 cc). Auf alle Fälle kann man diese hypothetische (durch Versuche nicht gestützte) Erklärung der kleinen Abweichung zwischen der nitrometrischen Bestimmung und derjenigen nach Penot nicht gelten lassen. Übrigens ist an der Vanino'schen „Abänderung“ um so weniger, als ich ursprünglich ebenfalls mit dem schwach sauren Wasserstoffsuperoxyd des Handels gearbeitet hatte (Chem. Ind. 1885 S. 168), aber später fand, dass es besser ist, die Säure abzustumpfen.

Dass die in einer meiner ersten Veröffentlichungen (Ber. deutsch. G. 1886 S. 869) sich einmal findende Zahl für Chlor = 1,632, die Vanino (S. 82) als unrichtig bezeichnet, auf einem Satzfehler beruht, ist selbstverständlich. Vanino selbst führt ja an, dass meine dort mitgetheilten Resultate mit der richtigen Zahl von 1,58348 berechnet sind, die auch bei seiner eigenen Tabelle angewendet ist, und zeigt sich dasselbe bei der von mir an jenem Orte angegebenen Vorschrift, 7,917 g Chlorkalk abzuwägen,

um nachher bei Anwendung von $\frac{1}{50}$ davon directe Procente abzulesen ($0,15835 \times 50 = 7,9175$), sowie bei allen Angaben meiner neuesten Veröffentlichung.

Das Gasvolumeter, ein Apparat zur völligen Ersparung aller Reductionsrechnungen bei Ablesungen von Gasvolumen.

Von

G. Lunge.

Gerade bei technischen Analysen ist die Zeit und Mühe, welche man bei Ablesungen von Gasvolumen für Reduction derselben auf den Normalzustand verwenden muss, ein gewiss nicht zu unterschätzendes Hinderniss für Ausbreitung solcher Methoden. Die eigentliche Gasanalyse leidet hierunter wenig oder gar nicht; für technische Zwecke kann man die Anfangs- und Endbedingungen von Temperatur und Luftdruck wegen der kurzen Dauer der Analyse meist als gleich ansehen, und für genauere Zwecke bietet das von Doyère 1848 eingeführte, von Pettersson 1887 in geistreicher Weise ausgebildete Princip des „Compensators“ eine vollständige Befreiung von der Beobachtung von Temperatur und Druck.

Ganz anders liegt die Sache bei der gasvolumetrischen Analyse, d. h. der Bestimmung einzelner (gewöhnlich der massgebenden) Bestandtheile fester oder flüssiger Körper in Form eines Gases. Hier, wo ein Gasvolumen mit einem Gewicht in Beziehung gesetzt werden muss, muss das erstere nothwendig auf den Normalzustand, d. h. auf Trockenheit, 0° und 760 mm umgerechnet werden. Dazu sind also zwei weitere Ablesungen am Thermometer und Barometer, sowie eine Rechnung nothwendig, und der dafür nöthige Zeitaufwand wäre für den Techniker in vielen Fällen geradezu unerschwinglich, wenn ihm nicht schon jetzt auf verschiedenen Wegen Hilfe geboten wäre. Schon früh wurden für die Bestimmung des Ammoniaks als Stickstoff im Azotometer Tabellen entworfen, welche die Reduction auf 0° und 760 mm durch Aufsuchung einer einzigen Zahl bewirken. Ähnliche Tabellen sind von mehreren Seiten für Kohlensäure, ganz neuerdings von Baumann für Mangandioxyd, von Vanino für activen Sauerstoff und Chlor gegeben worden;

ausserdem bestehen jedenfalls noch mehrfach andere Tabellen für analoge Zwecke, die einzeln aufzuzählen mir nicht lohnend erscheint. Nur auf die in vielen wissenschaftlichen Laboratorien verbreiteten Tabellen für Stickstoffbestimmungen nach Dumas sei noch hingewiesen. Für alle Gase war eine grosse Tabelle von mir schon 1879 berechnet worden (Dingl. 231, 522); Leo Lieberman hat eine andere Tabelle der Art aufgestellt, und kleinere Tabellen finden sich an vielen Orten. In allen diesen Fällen wird die Beobachtung des Thermometers und Barometers nicht erspart, und nur die Rechnung in eine einfache Ablesung verwandelt, was schon ein grosser Vortheil ist, und den gasvolumetrischen Methoden gerade in der Technik gewiss den grösseren Theil ihrer schon jetzt weiten Verbreitung verschafft hat.

Um in dieser Richtung noch weiter zu gehen, wurden dann auch Instrumente erfunden, welche die Ablesung von Thermometer und Barometer ersparen, und bei ihrer eigenen Einstellung einen Factor ergeben, mit dem das abgelesene Gasvolum zur Reduction auf Normalien nur einfach dividirt oder multiplicirt werden darf. Diese Instrumente, wie die von Kreusler, Cl. Winkler und mir selbst, haben sich bisher anscheinend nicht sehr verbreitet; sie erfordern in der That ja doch immer noch eine besondere Beobachtung und eine kleine Rechnung, was nicht viel weniger Zeit beanspruchen wird, als die im vorigen Absatz beschriebenen zwei Beobachtungen in Verbindung mit den verschiedenen allgemeinen oder speciellen Reductions-Tabellen.

Ich glaube nun auf eine Idee gekommen zu sein, welche die Vortheile aller früheren Erleichterungsmittel vereinigt und gestattet, alle anderweitigen Beobachtungen und Rechnungen bei Ablesung von Gasvolumen vollständig bei Seite zu lassen. Da mein neues Verfahren nach meiner Ansicht auch für wissenschaftliche Zwecke Bedeutung hat, und z. B. bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas grosse Zeitersparniss verursacht, so beschreibe ich dasselbe in einem, etwa gleichzeitig hiermit erscheinenden Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft und verweise hierauf sowohl für die historische Einleitung, als auch für verschiedene hier nicht zu wiederholende Einzelheiten. Da aber andererseits mein Verfahren gerade für den technischen Chemiker, bei dem es auf Zeitersparniss ja weit mehr ankommt, noch weit nützlicher sein dürfte, so scheint es mir am Platze zu sein, dasselbe auch hier zu beschreiben und