

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 7.

Zur gasvolumetrischen Analyse.

Von

G. Lunge.

In der Beschreibung des von mir er-
sonnenen „Gasvolumeters“ (d. Z. 1890, 139)
ist die Art, wie behufs endgiltiger Ablesung
des auf 0° und 760 mm reducirten Gasvo-
lums verfahren werden muss, ausführlich be-
schrieben (S. 141 Sp. 2). Es ist dort be-
merkt, dass man zuerst das Niveaurohr so-
weit heben solle, bis das Quecksilber im
Reductionsrohr auf 100 einsteht, und dass
man dann gleichzeitig beide Rohre in
ihren Federklammern in der Art verschieben
solle, dass ihr gegenseitiger Abstand erhalten
bleibt, bis das Quecksilberniveau im Niveaurohr
mit demjenigen in dem Gasmessrohre
gleich steht.



Fig. 111.

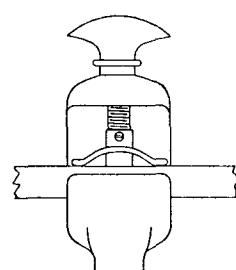


Fig. 112.

Bei längerem Gebrauche des Gasvolumeters in den Händen zahlreicher meiner Schüler hat sich herausgestellt, dass Manchem die oben beschriebene gleichzeitige Verschiebung etwas schwer fällt, wenn man gut spannende Federklammern anwendet. Ausserdem habe ich aber gegen die letzteren überhaupt einzuwenden, dass sie mit der Zeit (manchmal ziemlich früh) versagen, und bei den etwa 3,5 cm weiten Niveaurohren, wie ich diese bei Anwendung grosser Gasmessröhren jetzt stets anwende, kann man die Federklammern überhaupt kaum brauchen, und muss zu den allbekannten Schraubklammern zurückkehren, weil hier das Quecksilbergewicht zu gross werden kann. Diese kleinen Übelstände werden aber vollkommen gehoben, wenn man eine Doppel-Schraub-

klammer oder Gabelklammer anwendet, wie sie in Fig. 111 und 112 gezeigt ist. An einer gusseisernen Gabel sitzen vorn zwei korkgefütterte Klammern, eine kleinere *a* für das (unterhalb des 100-Punktes zu fassende) Reductionsrohr und eine grössere *b* für das Niveaurohr. Die Gabel wird durch einen gewöhnlichen, oder durch eine Feder noch verstärkten Muff *c* (in Fig. 112 in grösserem Maassstabe gezeichnet) an dem Stativ festgehalten¹⁾. Durch diese Gabelklammer wird nun das Reductionsrohr mit dem Niveaurohr zu einem gemeinsam beweglichen Systeme vereinigt. Man bringt nach Beendigung der gasanalytischen Operation das System in das ungefähre Niveau des Quecksilbers im Gasmessrohr, stellt das Niveaurohr in seiner Klammer *b* so, dass das Quecksilber im Reductionsrohr genau auf 100 kommt, und verschiebt dann die Gabelklammer mit beiden Rohren zusammen durch den Muff *c*, bis die Niveaus im Reductionsrohr und im Gasmessrohr aufeinander einstehen. Alles das braucht nur wenige Sekunden und ist weitaus leichter als bei dem früheren Systeme getrennt beweglicher Federklammern. Ich habe deshalb geglaubt, diese an sich kleine, aber wichtige Verbesserung des Gasvolumeters, durch welche dessen Handhabung genau so einfach wie die gewöhnlichen Einstellungen irgend welches existirenden Gasmess-Apparates wird, den Fachgenossen bekannt geben zu sollen.

Eine weitere, vielen gewiss recht angenehme Verbesserung ist folgende. Nicht jedes technische Laboratorium besitzt ein Barometer, und ein solches kann deshalb das „Reductionsrohr“ des Gasvolumeters nicht selbst einstellen, sondern muss, wenn es überhaupt dieses Instrument besitzen will, ein fertiges Reductionsrohr beziehen, in welchem das richtige Gasvolum schon über Quecksilber eingeschlossen ist. Verfahren zur Herstellung solcher fertiger Reductionsröhren sind i. d. Z. 1890 S. 227 und 229 beschrieben, und sind solche bei C. Desaga in Heidelberg käuflich zu haben. Diese Sache hat

¹⁾ Solche Doppelklammern wird jeder Mechaniker zu höchstens demselben Preise wie 2 Einzelklammern anfertigen. Sie werden z. B. von I. F. Meyer, Hirschengraben 7, Zürich, und von C. Desaga in Heidelberg geliefert.

aber verschiedene Übelstände. Erstens sind solche Röhren natürlich erheblich theurer, als ungefüllte Reductionsröhren. Zweitens muss man sich ganz auf die vom Mechaniker ausgeführte Arbeit verlassen und kann diese nicht controliren. Drittens verunglücken solche Röhren schon beim Transport nicht selten durch Abbrechen der Spitze; wenn ein Verunglücken beim Einsetzen in das Volumeter oder später erfolgt, so sind sie fast werthlos. Nun ist aber mein Gasvolumeter (oder sogar jedes gewöhnliche Nitrometer) ohne weiteres auch als Barometer zu brauchen, und fällt deshalb die Notwendigkeit eines besonderen Barometers ganz fort; ein Thermometer wird wohl jedes Laboratorium der Welt besitzen, kann sich also ein Reductionsrohr nach den bekannten, auch a. a. O. gegebenen Formeln:

$$\frac{(273 + t) 760}{273 (B - f)}$$

für feuchte, oder

$$\frac{(273 + t) 760}{273 B}$$

für trockene Gase (B Barometerstand, t Temperatur, f Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur f) selbst einstellen. Um das Instrument in ein Barometer zu verwandeln, schliesst man den Ausgangshahn des Messrohres, welcher natürlich ohnehin dicht halten muss, senkt das Niveaurohr, bis das Quecksilber im Messrohre den Hahn verlässt und misst nun den verticalen Abstand der beiden Quecksilberkuppen im Messrohr und Niveaurohr mittels eines gewöhnlichen Metermaassstabes. Dieser Abstand gibt selbstredend sofort den Barometerstand des Augenblicks an.

Ich muss bei diesem Anlasse einige Vorwürfe berühren, welche Herr A. Baumann (aus München) dem Gasvolumeter macht (d. Z. 1891, 137). Er beschreibt eine gasvolumetrische Methode der Titerstellung von Chromsäure, chromsauren Salzen und Schwefelsäure, von der er den Anspruch erhebt, dass sie der gewichtsanalytischen und titrimetrischen Bestimmung dieser Stoffe vollkommen gleich sei, dass sie dieselben aber an Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung weit übertrüfe und „wohl in kurzer Zeit eine allgemeine Anwendung gefunden haben wird“. Diese kühne Propheteiung des Entdeckers der neuen Methode würde nach meiner Ansicht selbst dann kaum zutreffen, wenn die ihr vorausgehenden Behauptungen nicht durch seine eigenen Angaben vollkommen widerlegt würden. Was zunächst die Genauigkeit der Methode betrifft, so zeigen die auf Seite 138 angeführten Beleganalysen bei reinem Kaliumdi-

chromat Abweichungen von 0,5 bis 1 Proc. des Gesammtbetrages, was man als völlig unzureichend bezeichnen muss. Man vergleiche damit z. B. die in demselben Hefte beschriebenen Versuche von Marchlewski und mir (S. 133), bei denen die erreichte Genauigkeit in der Titerstellung von Normalsäure mit Sicherheit auf 0,02 Proc., also auf das 25 bis 50fache der von Baumann erreichten betrug²⁾. Da nun auch die Schwefelsäurebestimmung Baumann's, die noch dazu einer complicirten Aufeinanderfolge von Reactionen entspringt, auf der Chromsäurebestimmung begründet ist, so kann sie auch nur höchstens denselben Grad von Genauigkeit wie die letztere besitzen, aller Wahrscheinlichkeit nach aber einen geringeren. In der That zeigen die auf S. 141 gegebenen Beleganalysen Abweichungen von $\frac{3}{4}$, 1, $1\frac{1}{2}$ und selbst 2 Proc. des Gesammtbetrages, und dabei wurden nur „einige wenige Zahlen aus der grossen Anzahl der Bestimmungen“ ausgewählt, sicher doch nicht gerade die schlechtesten. Es wäre ja ganz gut möglich, dass mit einem besseren, als dem von Baumann angewendeten Instrumente, etwa mit meinem Gasvolumeter, auch bessere Resultate erzielt werden könnten, aber so wie Baumann seine Methoden beschreibt, sind sie nach Maassgabe seiner eigenen Belege vollkommen unbrauchbar für Bestimmungen, bei denen grössere Ansprüche auf Genauigkeit gemacht werden müssen.

Kaum haltbarer ist die Behauptung Baumann's, dass seine Methoden die bisher gebräuchlichen an Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung übertrüfen, wenn man nämlich die von ihm gerade als unerlässlich hingestellten Bedingungen einhält. Man muss dabei sowohl vor wie nach der Analyse je $\frac{1}{4}$ Stunde in Wasser von Zimmertemperatur stehen lassen, muss daneben Barometer und Thermometer ablesen und die von Baumann berechnete Tabelle zur Hand haben. Gerade hier trifft allerdings das eben Gesagte zu, dass bei einem bequemeren Instrumente als dem Azotometer diese Vorwürfe wegfallen, und dann die Baumann'schen Methoden für manche technische Zwecke, wo nur annähernde Resultate gebraucht werden, eher verwendbar sein mögen, worüber mir aus eigener Erfahrung kein Urtheil zusteht.

Selbstverständlich können gasvolumetrische Methoden, seien es die von Baumann oder andere, mit beliebigen Instrumenten ausge-

²⁾ Soweit kann man freilich nur bei wenigen analytischen Methoden kommen; aber grössere Ansprüche, als auf die von Baumann erreichte Genauigkeit, wird man sicher stets machen dürfen.

führt werden, deren es mehrere dafür passende gibt. Wenn Baumann unter diesen das Azotometer vorzieht, so ist das Ansichtssache; aber weder dies noch die Berechnung von Tabellen hat doch das Mindeste mit dem Principe der Methoden zu thun, und muss man es Jedem überlassen, ob er in diesen unwesentlichen Dingen sich an Baumann halten will oder nicht.

Ich würde es wahrscheinlich unterlassen haben, eine Kritik an Baumann's Methoden als solchen auszuüben, wenn er mich nicht gezwungen hätte, ohnehin auf seinen Aufsatz einzugehen, indem er darin eine, für das Wesen seiner Arbeit in Wirklichkeit ganz irrelevante Opposition gegen mein Gasvolumeter macht, und es sogar höchst merkwürdiger Weise als eine Bedingung zur Erlangung genauer Resultate hinstellt, dass man „die Anwendung von Reductionsinstrumenten aller Art vermeiden“ müsse, sich hingegen der von Baumann und seinen Schülern berechneten und im Buchhandel herausgegebenen Tabellen bedienen solle, was sich logischer Weise auf alle gasvolumetrischen Analysen beziehen müsste. Ich werde sämmtliche seiner Einwürfe gegen das Gasvolumeter besprechen, ohne übrigens meinerseits gegen das Azotometer polemisiren zu wollen.

Das Gasvolumeter, wie alle anderen Reductionsinstrumente, soll die Ausführung der Analyse „in ganz unnöthiger Weise compliciren und nicht absolute Sicherheit für die Berechnung der Resultate gewähren“. Beides ist einfach aus der Luft gegriffen; man kann daraus deutlich ersehen, dass Baumann wohl noch wenig oder gar nicht mit solchen Instrumenten, ganz sicher aber niemals mit dem Gasvolumeter gearbeitet hat; wieso das Wegfallen der Beobachtung von Thermometer und Barometer und der daraus folgenden Berechnungen (mit oder ohne Hilfe von Tabellen) die Analyse compliciren kann, während es sie doch ganz erheblich vereinfacht, ist Baumann's Geheimniss. Schon früher verursachte die für das Gasvolumeter nöthige Einstellung kaum einen Mehraufwand von einer Minute, heut aber, bei Anwendung der oben beschriebenen Doppelklammer, genügen einige Secunden.

Man muss ferner nach ihm „auf die Annehmlichkeit verzichten, die Gasvolumina über Wasser abzulesen, und durch die grosse Menge des Quecksilbers wird die Handhabung des Instruments ziemlich unbequem und schwerfällig“. Dass es eine grössere Annehmlichkeit sei, Gasvolumina über Wasser als über Quecksilber abzulesen, ist eine

Entdeckung Baumann's, deren Priorität ihm Niemand streitig machen wird. Wenn er aber glaubt, mein Instrument sei unbequem und schwerfällig zu handhaben, so kann das eben nur daher kommen, dass er es jedenfalls nie gehandhabt hat. Meine Schüler und die sehr zahlreichen anderen Chemiker, welche meine Nitrometer und Volumeter handhaben, sind anderer Meinung.

„Zudem ist keine Garantie geboten, dass die Temperatur in dem „Reductionsrohr“ stets genau dieselbe ist wie in dem „Messrohr.“ Habe ich denn nicht angeführt, man könne für besonders genaue Arbeiten die Rohre mit Wassermänteln umgeben, also ganz wie beim Azotometer u. s. w.? Heut muss ich freilich sagen, dass bei den Hunderten von Bestimmungen, welche in meinem Laboratorium schon mit dem Gasvolumeter gemacht worden sind, und bei welchen durchgängig auf Obiges geachtet wurde, nie die Nothwendigkeit der (ebenfalls versuchsweise bei uns angewendeten) Wassermäntel gefunden wurde; man kann sich ja immer in leichtester Weise überzeugen, ob nach einigen Minuten das Quecksilber noch auf demselben Punkt steht oder nicht. Die grosse Masse des gut leitenden Quecksilbers nimmt selbst bei den mit Wärmeentbindung verknüpften Reactionen den Wärmeüberschuss leicht und schnell auf; gerade bei den von Baumann bisher nach meinem Vorgange so sehr cultivirten Wasserstoffsuperoxyd-Methoden findet aber eine Temperaturerhöhung überhaupt nicht statt. Bei einiger Sorgfalt und Übung erreichen meine Schüler z. B. bei der Titerstellung von Chamäleon mit dem Gasvolumeter eine auf 0,1 Proc. des Gesamtbetrages untereinander und mit der Eisenmethode stimmende Resultate, d. h. eine bei keiner analogen Arbeit übertroffene Genauigkeit.

„Ferner ist als besondere Arbeit nöthig, das Reductionsrohr von Zeit zu Zeit auf seine Richtigkeit zu prüfen.“ Das fällt erstens ganz weg, wenn man die von mir gleich anfangs ebenfalls beschriebenen Reductionsröhren mit zugeschmolzener Capillare verwendet, wie ich das seit einiger Zeit ausschliesslich thue, und zweitens rechnet Baumann meinem Instrumente das als „besondere Arbeit“ an, was man selbst bei den Reductionsröhren mit Hahn nur in mehrwöchentlichen Zeiträumen, bei seinen Methoden aber jeden Tag ausführen muss, nämlich die Ablesung eines Thermometers und Barometers.

„Wer alle diese Übelstände [!] in den Kauf genommen hat, wird nun erwarten, dass durch das Gasvolumeter an

Arbeit erspart würde. Aber nicht einmal dies ist der Fall! . . . es ist noch immer nötig, mindestens eine Multiplication zur Umrechnung auf Gewicht auszuführen.“ Von allen Baumann'schen Einwendungen möchte ich der eben erwähnten den ersten Preis für eine, hier nicht zu bezeichnende, aber vom Leser gewiss schon ergänzte Eigenschaft zuertheilen. Erstens ist sie einfach falsch für alle die zahlreichen Fälle, in denen ich genau beschrieben habe, wie man durch Abwägen einer bestimmten Menge von Substanz ohne alle und jede Rechnung oder Tabelle sofort am Gasvolumeter den gesuchten Procentgehalt ablesen kann. Zweitens (man wird es kaum glauben!) ist die hier als ein besonderer „Übelstand“ des Gasvolumeters aufgeföhrte (von jedem Elementarschüler in 1 bis 2 Minuten auszuführende) Umrechnung identisch mit der bei jeder analytischen Arbeit überhaupt und auch bei Baumann's Methoden neben Anwendung seiner Tabellen erforderlichen!

Was endlich die „Billigkeit“ betrifft, so kostet bei Desaga ein Reductionsrohr mit Capillare 5 Mark, und die Thüringer machen es sicher noch weit darunter. Ich habe eben Verzicht auf irgend welchen Gewinn aus dieser Sache gethan. Bei Baumann aber braucht man erstens das an sich nicht billige Azotometer und außerdem für jede einzelne Analysenmethode eine der von ihm und seinen Schülern publicirten Tabellen, deren Preis zusammengenommen denjenigen eines Reductionsrohres weit überschreiten wird, und welche alle zusammen doch nur einen kleinen Theil des für das Gasvolumeter vorhandenen Wirkungskreises decken. Oder soll man etwa die verschiedenen Bände dieses Journals, in denen die Tabellen abgedruckt sind, stets auf dem Laboratoriumstische liegen haben?

Wer dennoch mit Baumann der Überzeugung ist, dass seine Specialtabellen mein Instrument „völlig entbehrlich und überflüssig“ (eines von diesen Worten ist jedenfalls selbst überflüssig) machen, und dass man mit der Tabelle „einfacher, bequemer, zuverlässiger, billiger und ebenso rasch zum Ziele kommt“, den mag ich in seiner Überzeugung nicht stören. Ich habe mein Instrument den Fachgenossen mitgetheilt, ohne das mindeste materielle Interesse daran zu haben, und dränge es Keinem auf, suche auch keinen seiner „Concurrenten“ herabzu setzen. Ich hätte auch Herrn Baumann diesmal kein Wort erwidert, wenn er sich damit begnügt hätte, seine individuelle Vorliebe für das Azotometer und seine

eigenen Tabellen auszusprechen³⁾; wohl aber musste ich dagegen Verwahrung einlegen, als er das von mir beschriebene Instrument ohne den Schatten eines wirklichen Grundes mit an den Haaren herbeigezogenen Vorwürfen bedachte, deren nähere Charakteristik ich mir nach Obigem sicher ersparen darf, welche aber doch bei der grossen Zahl von Lesern, die nicht für sich selbst eine praktische Vergleichung anstellen können, ein für mich sehr ungerechtes Vorurtheil erregen könnten und deshalb in ihrer Nichtigkeit aufgezeigt werden mussten.

Über einen neuen Exsiccator.

Von

Walther Hempel.

Vor einiger Zeit habe ich (S. 84 d. Z.) auseinandergesetzt, dass die gebräuchlichen Exsiccatoren einen principiellen Fehler haben. Im Allgemeinen pflegt man das Trockenmittel (Schwefelsäure, Chlorcalcium u. s. w.) unterhalb der zu trocknenden Substanzen anzubringen, während der Natur der Sache nach die gerade umgekehrte Anordnung richtig ist. Der Wasserdampf hat nämlich ein geringeres specifisches Gewicht als die Luft, es ist demnach trockene Luft bei gleichem Drucke schwerer, als feuchte. Eine Thatsache, welche in der Beobachtung, dass gerade aufsteigender Rauch gutes Wetter bringt, ihren Ausdruck findet. Die schwere trockene Luft bedingt unter übrigens gleichen Umständen einen stärkeren Auftrieb der Rauchmassen, als die leichtere feuchte.

Hat man das Trockenmittel am Boden eines Gefäßes, so lagert sich die trockene Luft unter der feuchten, es findet nun ein äusserst geringer Austausch zwischen den Gasschichten durch Diffusion statt. Die Erscheinung wird sofort eine andere, wenn man das Trockenmittel über die in Frage kommende Substanz bringt. Es entsteht dann im Innern eine starke Luftströmung, indem die in den oberen Theilen des Exsiccators gebildete schwere trockene Luft heruntersinkt, die leichte feuchte aufsteigt.

³⁾ Dass seine Tabellen übrigens den principiellen Fehler haben, auf den sehr leicht eintretenden Temperaturunterschied zwischen Abwägung der Substanz und Ablesung des Gasvolums keine Rücksicht zu nehmen, wodurch grobe Fehler entstehen können, habe ich schon in d. Z. 1890, 136 bemerkt.