

aus und benutzt schliesslich zur völligen Auswaschung des Baryumchromats stark verdünnte Ammoniaklösung. Man löst die im Becherglase noch haftenden Theile mit etwas verdünnter Salzsäure und spritzt den Niederschlag gleichfalls mit stark verdünnter, auf etwa 60° erwärmter Salzsäure (1:20) in den äusseren Raum des Gasentwicklungsgefässes. Hierdurch wird in der Regel die Gesamtmenge des Baryumchromats gelöst. Man bringt nun noch 10 cc Schwefelsäure in den äusseren Raum des Entwicklungsgefässes und bestimmthierauf mit Wasserstoffsuperoxyd die freie Chromsäure in der bekannten Weise.

Das chromsaure Baryum (Formel BaCrO_4) besitzt eine dem Bleichromat analoge Zusammensetzung. Es entsprechen also auch 4 At. entwickelten Sauerstoffs 1 Mol. Baryumoxyd oder $4 \times 15,96$ Th. Sauerstoff = 152,82 Th. BaO ($\text{Ba} = 136,86$). Hieraus berechnet sich, dass 1 cc Sauerstoff (entwickelt bei 0° und 760 mm Barom.) = 3,42 mg Baryumoxyd anzeigt.

Die indirecte Methode, welche rascher zum Ziel führt, wird in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, indem man im 100 cc-Messkölbchen mit genau gemessener Menge neutraler Ammoniumchromatlösung, deren Gehalt durch einen gasvolumetrischen Versuch festgestellt ist, ausfällt, nach dem Erkalten zur Marke auffüllt, filtrirt und in einem gemessenen Theil des Filtrats die in Lösung verbliebene Chromsäure bestimmt.

Zu den nachfolgenden Versuchen wurde eine Chlorbaryumlösung verwendet, die aus reinstem krystallisirten Chlorbaryum bereitet worden war.

Directe Methode.

- a) Angewendet 0,026 g Baryumoxyd,
Temp. 16°, Barometerstand (red.) 724 mm,
entwickeltes Gasvolum 8,6 cc, reducirt 7,6 cc.
 $7,6 \times 3,42 = 0,02599$ g Baryumoxyd
oder 99,96 Proc.
- b) Angewendet 0,1302 Baryumoxyd,
Temp. 17°, Barometer 729 mm,
entwickeltes Gasvolum 42,9 cc, reducirt 38,0 cc.
 $38,0 \times 3,42 = 0,12996$ g Baryumoxyd
oder 99,82 Proc.

Indirecte Methode. Die zum Ausfällen benützte Ammoniumchromatlösung entwickelte aus 10 cc 50,45 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand. In Versuch a) wurden 10 cc, in Versuch

b) 20 cc dieser Lösung verwendet. In je 50 cc des betr. Filtrats wurde die Chromsäure bestimmt.

- a) Angewendet 0,0651 g Baryumoxyd,
Temp. 19°, Barometer 721 mm,
entwickeltes Gasvolum 21,5 cc; aus 100 cc des
Filtrats würden sich entwickelt haben 43,0 cc,
reducirt 37,29 cc.
 $56,45 - 37,29 = 19,16$ cc
 $19,16 \times 3,42 = 0,0655$ g Baryumoxyd oder
100,53 Proc.

- b) Angewendet 0,2604 g Baryumoxyd,
Temp. 17°, Barometer 732 mm,
entwickeltes Gasvolum 20,6 cc; aus 100 cc des
Filtrats würden sich entwickelt haben 41,2 cc,
reducirt 36,64 cc.
 $112,90 - 36,64 = 76,26$ cc
 $76,26 \times 3,42 = 0,2608$ g Baryumoxyd oder
100,14 Proc.

Zur gasvolumetrischen Analyse.

Von

A. Baumann.

Im 5. Heft dieser Zeitschr. habe ich einige Methoden der quantitativen Analyse beschrieben, welche auf dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Chromsäure beruhen und von mir gemeinschaftlich mit H. Lübecke ausgearbeitet worden sind. Herr Prof. Lunge erklärt diese Methoden, ohne dieselben mit einem einzigen Versuch geprüft zu haben, für ungenau und will diese Ungenauigkeit aus den analytischen Belegen folgern, welche der Beschreibung der Methoden beigegeben waren. Die Darstellungen von Herrn Lunge weisen aber eine solche Fülle von Unrichtigkeiten auf, dass ich zu einer kurzen Berichtigung gezwungen bin.

I. Unrichtig ist gleich der erste Satz, mit welchem Lunge gegen die neuen Methoden auftritt, indem er behauptet, dass ich eine gasvolumetrische Titerstellung der Chromsäure, der chromsauren Salze und der Schwefelsäure empfohlen habe, während ich thatsächlich nur eine Titerstellung von Kaliumdichromatlösungen zum Zweck der Eisenbestimmung und Methoden zur Bestimmung der Chromsäure, des Chromoxyds und der Schwefelsäure in ihren Salzen angegeben habe. Diese Verschiebung des Sachverhalts geschah wohl, um meine Methoden mit seinen nach den bekannten Regeln der Acidimetrie ausgeführten Titerstellungen in Vergleich zu bringen, bei welchen eine Genauigkeit von 0,02 Proc. erreicht worden sein soll. Allein es ist eine längst bekannte Thatsache, dass die Titerstellung freier Säure mit Natriumcarbonat oder mit stark verdünnten Laugen von bekanntem Gehalt mit einer Genauigkeit vorgenommen werden kann, wie sie für viele Methoden der quantitativen Analysen kaum erreichbar ist; und da ich keine Methode zur Säuren-Titerstellung in dieser Mittheilung empfohlen habe, so ist das Herbeiziehen der acidimetrischen Methoden zum Vergleich unstatthaft. Ich habe nur behauptet, dass die neuen Methoden den jetzt in der Praxis angewendeten Verfahren zur Bestimmung der Chromsäure und Schwefelsäure an Genauigkeit vollkommen gleichkommen, hinsichtlich der Bequemlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung dieselben übertreffen dürften. Diese Behauptung halte ich

nicht allein aufrecht, sondern ich kann noch hinzufügen — nachdem im hiesigen Laboratorium von mir und drei Analytikern mehr als 400 Analysen mit den neuen Methoden ausgeführt worden sind —, dass unsere Methoden auch dem acidimetrischen Verfahren an Genauigkeit nicht nachstehen und zu den genauesten Methoden gehören, welche man in der analytischen Chemie kennt.

Um nun die angebliche Ungenauigkeit der gasvolumetrischen Methoden zu beweisen, berechnet Herr Lunge die Resultate unserer Analysen, welche in Milligramm angegeben waren, auf Procente und findet, dass bei der Bestimmung der Chromsäure die betreffenden Belege Abweichungen „von 0,5 bis 1 Proc. vom Gesamtbetrag“, bei den Schwefelsäurebestimmungen eine solche von $\frac{3}{4}$, 1, $1\frac{1}{2}$ und selbst 2 Proc. des Gesamtbetrages aufweisen, und er bezeichnet demgemäss die Methoden als ungenügend.

Diese Rechnungen sind ebenso falsch, wie die daran geknüpfte Behauptung von der Ungenauigkeit der Methoden.

Was zunächst die Zahlenangaben betrifft, so zeigen die Beleganalysen bei der Chromsäure nicht Abweichungen von 0,5 Proc. ab, sondern von 0,38 bis 0,98 von der (nach den Atomgewichten berechneten) Gesamtmenge der Chromsäure, und bei der Schwefelsäure betragen die Abweichungen 0,17 bis 1,74 Proc. von der theoretischen Gesamtmenge. Die grösste absolute Abweichung von der theoretischen Menge betrug im ersten Fall 0,5, im zweiten 0,52 mg. Nun ist es bekannt, dass Methoden, welche statt 100 Th. 99 bis 100 und 100 bis 101 der theoretischen Menge liefern, zu den exacten Methoden gehören und es wäre leicht zu beweisen, dass die meisten Methoden der Gewichts- und Maassanalyse keine grössere Genauigkeit zulassen. Bei der Bestimmung sehr geringer Mengen einer chemischen Verbindung ist für die Mehrzahl der Methoden die zulässige Grenze der Genauigkeit noch weiter zu ziehen.

Unsere gasvolumetrischen Methoden zur Bestimmung der Chromsäure und Schwefelsäure sind sehr genau. Denn die durch die Analyse gefundenen Werthe zeigen unter allen Umständen nur Abweichungen in den Bruchtheilen eines Milligramms von den zur Analyse verwendeten theoretischen Mengen. Die grösste Differenz, welche beobachtet wurde, war etwa 0,5 mg, so dass fast alle Analysen entweder die theoretische Menge genau wiederfinden liessen oder doch nur Abweichungen bis 0,5 mg zeigten.

Wenn sich bei Bestimmung weniger Milligramme der betreffenden Substanz die Abweichung von der theoretischen Gesamtmenge auf 1 bis 1,74 Proc. berechnet, so thut dieser Umstand den Methoden durchaus keinen Eintrag, sondern im Gegentheil: diese geringe Abweichung ist ein Beweis ihrer grossen Genauigkeit.

Da es mir darum zu thun war, die Brauchbarkeit der Methoden auch bei Bestimmung sehr geringer Mengen von Schwefelsäure und Chromsäure zu zeigen, so konnte es Herrn Lunge freilich gelingen, einige Bestimmungen ausfindig zu machen, bei welchen die Abweichung von der theoretischen Gesamtmenge mehr als 1 Proc. beträgt. Die grössten Abweichungen, 1,74

und 1,45 Proc., stellten sich heraus bei Bestimmung von 29,95 und 9,98 mg SO_3 (theoretisch), indem statt dessen 29,43 und 10,12 mg wiedergefunden wurden. Die Differenz zwischen der theoretischen und wiedergefundenen Menge betrug im ersten Fall 0,52, im zweiten 0,14 mg.

Keinem Analytiker wird es einfallen, solche Analysen als „unbrauchbar“ oder eine Methode als „ungenau“ zu bezeichnen, die bei so geringen Mengen gebundener Schwefelsäure noch solche Resultate liefert. Kein Analytiker wird behaupten können, dass die bis jetzt gebräuchlichen Methoden (als welche vorzüglich die gewichtsanalytische und die titrimetrische von Wildenstein in Betracht kommen) bessere Resultate liefern. Vielmehr verlieren die meisten Methoden der quantitativen Analyse bei Bestimmung kleiner Mengen erheblich an Genauigkeit. Als Beispiel will ich nur die nitrometrische Methode zur Bestimmung der Salpetersäure anführen, welche von Lunge selbst ausgearbeitet, von ihm selbst zur Bestimmung geringer Mengen Salpetersäure angelegentlich empfohlen worden ist und jetzt noch als ein brauchbares Bestimmungsverfahren gilt. Diese Methode lieferte nach den Untersuchungen im Berliner Universitäts-Laboratorium¹⁾ bei Anwendung von 10 mg N_2O_5 nur 82 bis 89,1 Proc. der theoretischen Menge, so dass unsere Methode auch in ihren schlechtesten Resultaten jene von Lunge um mehr als das Zehnfache an Genauigkeit übertrifft.

Selbst den Vergleich mit den acidimetrischen Methoden, welchen Lunge heranzieht, können unsere Methoden sehr gut aushalten, und es lässt sich leicht zeigen, dass man dieselbe Genauigkeit mit ihnen erzielen kann als Lunge mit seiner $\frac{1}{5}$ Normal-Natronlauge, welche er zur Titrirung der Salz- und Schwefelsäure in der citirten Abhandlung gebraucht. 1 cc $\frac{1}{5}$ Normallauge entspricht nämlich 8 mg wasserfreier Schwefelsäure. Arbeitet man nun beim Titriren auf 0,02 cc genau (eine grössere Genauigkeit ist bei der von Lunge verwendeten 50 cc fassenden Bürette kaum zu erreichen), so kann man noch einen Fehler von 0,16 mg begehen, während bei der einen der oben erwähnten Analysen mit der grössten procentischen Abweichung der Fehler nur 0,14 mg betrug. Die zweite Analyse, welche 0,5 mg Differenz zeigte, wurde durch einen gleich darauffolgenden Versuch mit der gleichen Menge Substanz und mit 0,09 mg Differenz paralysirt, so dass das Mittel beider Bestimmungen 0,21 mg Differenz darbot.

Dass die Methode der Chromsäurebestimmung und die auf demselben Princip beruhende Schwefelsäurebestimmung vollkommen exact ist, wird noch durch die Thatsache bewiesen, dass es mir und Herrn Th. Hauck gelungen ist, dieselbe Reaction der Chromsäure gegen Wasserstoffsuperoxyd nun auch zur genauen Bestimmung von Blei, Baryt und Wismuth zu verwerthen und es sind Versuche im Gange, um auch für Eisen und Kupfer und gewisse organische Substanzen genaue Methoden, auf dem gleichen Princip beruhend, auszuarbeiten.

¹⁾ Tiemann-Gärtner, Untersuchung des Wassers S. 197.

Ich habe Herrn Lübecke ersucht, aus seinen die Zahl von 300 weit überschreitenden Analysen noch einige mitzuthellen, in der Art, dass sowohl die Differenz von der theoretischen Menge in Milligramm als auch die Belege auf Procent der Gesamtmenge richtig berechnet sind. Hierdurch wird auch derjenige Leser, welcher der Sache ferner steht, eine klare Vorstellung über die Genauigkeit der Methoden leicht gewinnen und sich vor Täuschungen bewahren können. Die Analysen, deren Resultate hier mitfolgen, sind schon im Winter 1890/91 ausgeführt und einer ausführlichen Arbeit von Lübecke entnommen worden, welche die Genauigkeit und Verwendbarkeit der neuen Methoden zum Gegenstand hat. Die Chromsäurebestimmungen wurden sämmtlich mit reinem Kaliumdichromat ausgeführt, die Schwefelsäurebestimmungen mit folgenden reinen Salzen: Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Kupfersulfat, Kaliumaluminiumsulfat (Kalialaun).

Die Bürette war mit einem durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen und mit dem Entwicklungsgefäß durch Glas- und Kautschukrohr luftdicht verbunden. Wenn die Gasentwicklung vorgenommen wurde, liess man einfach aus der U-Röhre Wasser abfließen in demselben Maasse, als die Gasentwicklung vorschritt und notirte hierauf das ausgeflossene Wasservolum, welches dem entwickelten Gasvolum gleich war²⁾.

Obwohl die Resultate mit diesem Apparat im Allgemeinen gut waren, erkannte man bald, dass nicht unbeträchtliche Fehler durch die Temperaturschwankungen hervorgerufen wurden, die auch im geschlossenen Zimmer nie vollständig zu vermeiden sind. Das Bemühen der Agriculturchemiker — denn diese beschäftigten sich damals vorzüglich mit der Ausbildung der gasvolumetrischen Methoden — war deshalb darauf gerichtet, die durch Temperaturschwankungen während des Versuchs verursachten Fehler zu beseitigen. Dietrich

Bestimmung der Chromsäure				Bestimmung der Schwefelsäure			
Zur Analyse verwendet, nach den Atomgew. berechnete Menge Cr O ₃	Gefundene Menge Cr O ₃	Differenz	Proc. der theoret. Gesamtmenge	Zur Analyse verwendet, nach den Atomgew. berechnete Menge SO ₃	Gefundene Menge SO ₃	Differenz	Proc. der theoret. Gesamtmenge
mg	mg	mg		mg	mg	mg	
20,07	20,01	— 0,06	99,70	3,99	4,04	+ 0,05	101,25
-	20,22	+ 0,15	100,70	5,99	6,03	+ 0,04	100,67
40,13	40,13	0	100,00	9,98	9,88	— 0,10	99,00
-	40,13	0	100,00	17,97	17,91	— 0,06	99,67
-	40,11	— 0,02	99,95	17,97	18,02	+ 0,05	100,28
-	40,16	+ 0,03	100,07	29,95	30,05	+ 0,10	100,33
-	40,10	— 0,03	99,93	35,94	35,81	— 0,13	99,64
-	40,08	— 0,05	99,88	59,89	59,73	— 0,16	99,73
50,16	50,20	+ 0,04	100,08	-	59,64	— 0,25	99,58
-	50,24	+ 0,08	100,16	—	—	—	—
60,20	60,38	+ 0,18	100,26	11,98	11,88	— 0,10	99,17
-	60,28	+ 0,08	100,13	35,94	35,93	— 0,01	99,97
80,26	80,44	+ 0,18	100,22	59,89	59,71	— 0,18	99,70
100,33	100,34	+ 0,01	100,01	—	—	—	—
-	100,34	+ 0,01	100,01	35,94	35,88	— 0,06	99,83
120,40	120,41	+ 0,01	100,01	59,89	59,90	+ 0,01	100,02
-	120,41	+ 0,01	100,01	—	—	—	—
160,53	160,15	— 0,38	99,76	50,63	50,65	+ 0,02	100,04
-	160,35	— 0,18	99,89	50,63	50,50	— 0,13	99,01

II. Herr Lunge hat, wie er selbst angibt, vorzüglich deshalb seine Kritik an unseren Methoden geübt, weil ich mir erlaubt habe, über die Verwendung des von ihm construirten Reductionsinstrumentes meine Ansicht auszusprechen. Ich muss deshalb wiederum — jetzt zum letzten Male — auf den Gebrauch dieses Instrumentes sowie auch auf die bei den gasvolumetrischen Methoden nöthigen Vorsichtsmaassregeln zurückkommen, umso mehr als Lunge die Meinung ausspricht, man hätte beim Gebrauch seines Gasvolumeters zu besseren Analysenresultaten bei unseren Methoden kommen können, als dies ohnedem der Fall war.

Als vor etwa 30 Jahren die gasvolumetrischen Methoden in die chemische Analyse eingeführt wurden, bestand der nöthige Apparat nur aus einem Gasentwicklungsgefäß und aus einer gewöhnlichen Bürette, welche durch Kautschukschlauch mit einem zweiten gleich langen Glasrohr zu einem U-förmigen Instrument verbunden war.

(Z. anal. 3, 162) hat zuerst genaue Resultate erzielt, indem er das Entwicklungsgefäß vor und nach dem Versuch in Wasser von Zimmertemperatur einsetzte. Mit vollem Recht legte er gerade auf Gleichhaltung der Temperatur im Entwicklungsgefäß den meisten Werth, weil das Luftvolum im Entwicklungsgefäß beträchtlich grösser ist als das Gasvolum selbst und Schwankungen in der Temperatur der eingeschlossenen Luft falsche Ablesungen des Gasvolumens bewirken müssen. Nimmt man den Inhalt des Entwicklungsgefäßes nur zu 150 cc an, so beträgt bei einer Temperaturschwankung von nur 1° der Fehler 0,5 cc, bei 2° etwa 1 cc. Dieser Fehler übt auf das Resultat der Analyse schon einen sehr bedeutenden Einfluss aus, besonders bei Entwicklung geringer Gasmengen, indem z. B. bei Entwicklung von 10 cc Gas eine Abweichung von 5 bis 10 Proc.

²⁾ Einen ähnlichen Apparat findet man noch Fresenius, quantit. Analyse I, 529 abgebildet.

der gesammten Gasmenge hervorgerufen wird. Man fand nun ferner, dass es nicht genügt, nur im Entwicklungsgefäß die Temperatur gleichzuhalten, sondern dass die Resultate noch verlässiger werden, wenn gleichzeitig das Messrohr vor Temperaturschwankungen bewahrt wird. Sorgfältige Analytiker pflegen deshalb am Dietrich'schen Apparat das Messrohr mit einem Wassermantel zu umgeben. Im Jahre 1873 construirte P. Wagner sein bekanntes „Azotometer“ (Z. anal. 13, 383), bei welchem der ganze Gasmessapparat und das Entwicklungsgefäß unter Wasser stehen und erreichte hiermit eine vollkommene Sicherheit der gasvolumetrischen Messung. Auch bei den Veränderungen und Verbesserungen, welche später von Soxhlet (Landw. Vers. 19, 229) und Knop (Z. anal. 19, 229) an dem Azotometer vorgenommen wurden, hat man selbstverständlich an dem Princip festgehalten, dass Entwicklungsgefäß und Messapparat unter Wasser stehen müssen.

Wenn nun Herr Prof. Lunge sowohl das Entwicklungsgefäß an seinem „Nitrometer“ in freier Luft aufhängt, als auch nach seinen neuesten Erfahrungen das Messrohr ohne Wassermantel belässt, so verzichtet er dadurch, dass er zu dem vor etwa 30 Jahren üblichen Verfahren zurückkehrt, einfach auf die Sicherheit zur Erlangung genauer Resultate. Er begeht einen Rückschritt bei der Ausführung der gasvolumetrischen Analyse und hat nicht das Recht zu der Behauptung, dass man mit seinem Verfahren oder mit seinen Instrumenten zu genaueren Resultaten komme, als dies bis jetzt der Fall war.

Schliesslich noch einige Bemerkungen über „Gasvolumeter“ und „Specialtabellen“.

Die gasvolumetrischen Methoden haben bekanntlich die unangenehme Beigabe, dass die Umrechnung des gefundenen Gasvolumens auf Gewicht viel Zeit in Anspruch nimmt. Um diesen Übelstand, der einer allgemeinen Verbreitung der meist sehr einfachen Methoden ausserordentlich hinderlich ist, zu beseitigen, hat man verschiedene Instrumente construiert oder man hat gewisse Tabellen berechnet, denen jedoch in der Regel in der Praxis der Vorzug gegeben worden ist.

Als Herr Lunge im vorigen Jahr ein neues Instrument zur Ersparung der betreffenden Rechnungen, das „Gasvolumeter“, in Vorschlag brachte, erklärte er, dass damit die „Vorthelle aller früheren Erleichterungsmittel vereinigt“ werden; er hob mit grossem Nachdruck hervor, dass dadurch „alle bis jetzt berechneten allgemeinen und Specialtabellen zur gasvolumetrischen Analyse vollständig überflüssig werden“, indem man mit Hilfe des Gasvolumeters die Rechnung durch eine einfache mechanische Arbeit ersetzen könne.

Aus guten Gründen, die ich gleich anführen werde, bin ich jedoch der Überzeugung, dass zweckmässig bearbeitete Specialtabellen sich zur Berechnung gasvolumetrischer Analysen weit besser eignen als Lunge's Quecksilberinstrument, und ich bin demgemäss der Ansicht, dass das Gasvolumeter nicht die Tabellen überflüssig macht, sondern dass umgekehrt jener Apparat durch die Tabellen entbehrlich wird. Hier will ich gleich wiederum darauf aufmerksam machen (was Lunge bestreitet), dass thatsächlich die den gasvolum-

etrischen Methoden eigene Rechnung beim Gebrauch von Gasvolumeter und Specialtabellen schliesslich die gleiche ist: eine Multiplication.

Im Interesse meiner Methoden und im Interesse der Analytiker, für welche sie bestimmt sind, war es meine Pflicht, auf die Vorthelle hinzuweisen, welche der Gebrauch der Specialtabellen gegenüber dem Gasvolumeter bietet, umso mehr als durch Lunge's oben citirte Angaben irrige Meinungen über den Werth der Tabellen hervorgerufen werden mussten. Trotz Gasvolumeter war ich abermals gezwungen, mich mit der zeitraubenden Arbeit der Tabellenrechnung zu befassen und Andere zur gleichen Arbeit zu veranlassen. Sofern das Gasvolumeter einigermaassen hätte Ersatz bieten können, hätten wir gern darauf verzichtet, Tabellen von je 576 Zahlen anzufertigen, von denen jede einzelne Zahl berechnet und controlirt werden musste, keine einzige interpolirt worden ist³⁾.

Wenn ich demnach „Opposition“ gegen das Gasvolumeter machte, so war dieselbe wohl begründet, aber auch die Gründe, die ich gegen dessen Gebrauch vorbrachte, sind weder „aus der Luft gegriffen“, wie Herr Lunge meint, noch „an den Haaren herbeigezogen“ worden.

Lunge hat zur Ersparung der Reductionsrechnungen zwei Vorschläge gemacht, die man streng auseinanderhalten muss. Der eine betrifft das „Gasvolumeter“ als ein Instrument zur Reduction der Gasvolumina auf 0° und 760 mm Barometerstand; der andere bezieht sich auf eine neue Eintheilung unserer Büretten. Was diese neue Eintheilung angeht, so soll nach Lunge bei der gasvolumetrischen Bestimmung der Körper die hierzu jeweils verwendete Bürette nicht in cc getheilt sein, sondern eine Eintheilung tragen, welche von einem Theilstrich zum andern immer 1 mg der betreffenden gesuchten Substanz anzeigt. Bei der Bestimmung des Stickstoffs z. B. müsste statt der Eintheilung in cc eine solche in je 0,798 cc vorhanden sein, weil 0,798 cc Stickstoff 1 mg wiegt. Bei der Bestimmung des Calciumcarbonats müssten die Theilstriche des betreffenden Messrohrs auf je 0,224 wirkliche cc von einander entfernt sein: mit anderen Worten, es müsste für die Bestimmung einer jeden Substanz eine besondere Bürette construiert werden. Es ist leicht einzusehen, dass dieser Vorschlag bei der grossen Ausdehnung, welche die gasvolumetrischen Methoden jetzt schon haben und später noch gewinnen werden, sehr wenig Aussicht auf Verwirklichung besitzt. Man hat auch im Handel noch Nichts von derartigen Büretten vernommen und ich habe deshalb bei meiner Beurtheilung des Gasvolumeters auf diesen Vorschlag keine Rücksicht zu nehmen geglaubt⁴⁾.

³⁾ Wir haben dem Analytiker unsere Tabellen in dieser Zeitschrift zur freien Verfügung gestellt und es ist falsch, wenn Lunge behauptet, man müsse sich dieselben durch den Buchhandel erwerben. Im Buchhandel sind dieselben gar nicht erschienen. Nur meine früher berechneten Tabellen zur Bestimmung des Stickstoffs, der Kohensäure und Salpetersäure sind käuflich.

⁴⁾ Dieser Vorschlag würde übrigens, wenn er zur Ausführung käme, gerade der Tabellenrechnung

Das „Gasvolumeter“ selbst ist zweifellos — und ich habe das in meiner Abhandlung hervorgehoben — das einfachste unter den jetzt bekannten Reductionsinstrumenten.

Dasselbe besteht bekanntlich aus einer mit Quecksilber gefüllten Röhre mit dem Reductionsraum, welche mit zwei anderen, gleichfalls Quecksilber enthaltenden Röhren, dem „Druckrohr“ und dem „Messrohr“ in Verbindung steht. Ich habe mir die Bemerkung erlaubt, dass bei einer 100 cc fassenden Bürette dieser Apparat in Folge der grossen Menge Quecksilber „ziemlich unbequem und schwerfällig“ wird, und wie Recht ich damit gehabt habe, dazu liefert Herr Lunge selbst den Beweis, indem er sich beeilt, nachträglich eine besondere „wichtige Verbesserung“ zur bequemeren Handhabung seines Apparates zu beschreiben, weil „Manchem die gleichzeitige Verschiebung von Druckrohr und Reductionsrohr etwas schwer fällt“.

Ich sehe nun ganz ab von der mehr oder minder grossen Bequemlichkeit bei Handhabung des Apparates; ja ich nehme sogar an, dass die Schwerfälligkeit desselben durch die neuen „Doppel-Schraubklammern“ vollkommen beseitigt ist und ich will nun dem Leser eine gasvolumetrische Analyse vor Augen führen, wie sie einerseits beim Gebrauch von Gasvolumeter, andererseits unter Anwendung der Spezialtabelle beendet wird. Hierdurch hoffe ich endlich Klarheit in die Frage zu bringen, ob man besser ein Reductionsinstrument oder eine Spezialtabelle zur Beendigung einer gasvolumetrischen Analyse wählt.

Lunge selbst gibt in seiner neuesten Abhandlung (Z. 232) an, dass es verschiedene Schattenseiten hat (abgesehen von den Kosten), die zu dem Instrument nöthigen Reductionsröhren schon fertig zu beziehen. Man ist also beim Gebrauch des Gasvolumeters zunächst gezwungen, wenn man einigermaassen verlässige Resultate erzielen will, sich den Apparat selbst einzustellen und gebrauchsfertig zu machen.

Wie diese Arbeit und die damit verbundene umständliche Rechnung vorgenommen wird, möge man in den Ausführungen Lunge's selbst nachsehen (Z. 232). Es ist klar, dass von der genauen Einstellung des Apparats die Richtigkeit aller damit auszuführenden Analysen abhängig ist.

Ist der Apparat richtig eingestellt, so verfährt man in folgender Weise, nachdem die Gasentwicklung beendet ist: Man schiebt das Druckrohr soweit in die Höhe, bis im Reductionsrohr das Quecksilber beim Theilstrich 100 steht und stellt dann diese beiden Rohre mit der Gabelklammer (der neuen Verbesserung) gleichzeitig in der Art, dass die Niveaus im Messrohr und Reductionsrohr in eine Linie fallen. Durch diese mechanische Operation ist das Gasvolum auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt. Dasselbe wird nun abgelesen und auf Gewicht umgerechnet, indem man mit derjenigen Zahl multiplicirt, welche

das Gewicht von 1 cc des betreffenden Gases angibt; z. B. bei Stickstoff mit 1,2544.

Bei Benutzung der Tabelle arbeitet man, nachdem die Gasentwicklung beendet ist, in folgender Weise: Man bringt das Niveau in den beiden Schenkeln des (mit Wasser gefüllten) Messapparats in gleiche Höhe und liest das Gasvolum ohne Weiteres ab. Man liest Barometer und Thermometer ab und multiplicirt mit derjenigen Zahl, welche unter der betreffenden Rubrik in der Tabelle steht. Durch diese einzige Multiplication hat man sowohl das Gasvolum auf 0° und 760 mm umgerechnet als auch gleichzeitig das Gewicht des Gases erfahren. Denn man multiplicirt z. B. bei Stickstoff nicht mit 1,2544, sondern mit der Zahl, welche das Gewicht des Stickstoffs bei der Versuchstemperatur und dem bezüglichen Luftdruck angibt (bei 16° und 730 mm mit 1,117).

Hierbei ist zu bemerken, dass bei Ausführung mehrerer Versuche das Barometer für alle während etwa 4 Stunden auszuführenden Analysen nur einmal abzulesen ist.

Wie man sieht, ist den beiden Verfahren gemeinsam: 1. die Gleichstellung des Niveaus in zwei Röhren des betreffenden Apparats, 2. die Rechnung, eine Multiplication⁵⁾.

Die Unterschiede sind: bei dem Gasvolumeter muss noch ein drittes mit Quecksilber gefülltes Rohr genau gestellt werden; beim Gebrauch der Tabellen muss Temperatur und Luftdruck abgelesen werden.

Zu Gunsten des Gasvolumeters wollen wir noch die Annahme machen, dass diese verschiedene Arbeit in beiden Fällen den gleichen Kraft- und Zeitaufwand erfordert und wir würden dann in der That finden, dass es gleichgiltig wäre, ob man Gasvolumeter oder Tabelle zur Beendigung und Berechnung der gasvolumetrischen Analyse wählt.

Aber warum soll man ein besonderes Instrument kaufen, wenn ein Blatt Papier, das umsonst zu haben ist, den gleichen Dienst leistet? Warum soll man dieses Instrument erst genau einstellen oder auf seine Richtigkeit prüfen und eine besondere Rechnung ausführen, wenn diese Arbeiten durch das Blatt Papier ganz überflüssig gemacht werden? Warum endlich soll man grosse Mengen Quecksilber verwenden, wenn wir durch die Tabelle befähigt werden, mit Wasser zu arbeiten?

Da man also beim Gebrauch der Tabelle keinen besonderen Apparat nöthig hat, da man keine besondere Einstellung und Rechnung braucht und die Analyse selbst nicht von der richtigen Ausführung dieser Arbeiten abhängig ist, da man das Quecksilber als Sperrflüssigkeit entbehren kann,

⁵⁾ Diese Umrechnung des Gasvolumens auf Gewicht ist nach Lunge „identisch mit der bei jeder analytischen Arbeit überhaupt“. Jedermann sieht jedoch leicht ein, dass sie nur den gasvolumetrischen Methoden eigenthümlich ist. Und wenn Herr Lunge weiter behauptet, dass neben dem Gebrauch der Tabellen noch eine weitere solche Umrechnung nöthig sei, so beweist er damit nur, dass er den Gebrauch unserer Spezialtabellen gar nicht kennt.

vorzüglich zu Nutzen kommen; denn es würden hierdurch nur mehr die bereits vorhandenen allgemeinen Tabellen zur Reduction der Gasvolumina nöthig sein und die Berechnung von Spezialtabellen würde ganz in Wegfall kommen.

da aber auch der Zeitaufwand bei Gebrauch von Tabelle und Gasvolumeter der gleiche ist, so trifft das genau zu, was ich behauptet habe: dass man bei Ausführung gasvolumetrischer Analysen mit der Tabelle „einfacher, bequemer, zuverlässiger, billiger und ebenso rasch zum Ziel kommt als mit Lunge's Quecksilberapparat“.

Was die Rechnung angeht, so kann dieselbe auch vollkommen gespart werden und zwar bei Gasvolumeter und Specialtabelle in ganz der gleichen Weise. Man braucht z. B. bei der Stickstoffbestimmung von der zu untersuchenden Substanz nur das Hundertfache der oben angegebenen Zahl (also beim Gasvolumeter 0,1254, bei der Tabelle 0,1117 g) abzuwägen und erfährt dann am Messinstrument sofort durch Ablesung der cc

nöthig sind, unter Wasser stehen. Wenn man aber eine beliebige Menge Substanz zur Analyse wählt (wir selbst haben uns bei der Abwägung nie an die Tabelle gehalten), so ist selbstverständlich der Zeitpunkt der Wägung, sowie die zu dieser Zeit herrschende Temperatur ganz gleichgültig und es ist unrichtig (was Lunge behauptet), dass die Tabellen den principiellen Fehler haben, auf den Temperaturunterschied zwischen Abwägung der Substanz und Ablesung des Gasvolumens keine Rücksicht zu nehmen.

Hiermit glaube ich alle Ausführungen Lunge's gegen meine Darlegungen über den Gebrauch der Tabellen widerlegt zu haben. —

III. Zur Ausführung unserer Methoden habe ich das Azotometer von P. Wagner empfohlen sowie den verbesserten Apparat von Dietrich. Man kann aber, wie ich schon früher ausführte (d. Z. 1890, 77), jeden andern zur gasvolumetrischen Analyse construirten Apparat anwenden, wenn er nur die Bedingung erfüllt, dass Entwicklungsgefäß und Bürette unter Wasser stehen. Vorzüglich geeignet sind besonders noch die Apparate von Soxhlet und das verbesserte Azotometer von Knop, bei welchem die betreffenden Apparatentheile in demselben Wassergefäß untergebracht sind. Selbst das Nitrometer leistet die gleichen Dienste, wenn man auch hier das Entwicklungsgefäß vor und nach dem Versuch in's Wasser stellt und das Messrohr mit Wassermantel umgibt. Freilich ist der Dreiweghahn oder Patentglashahn von Greiner und Friedrichs bei

Gebrauch unserer Specialtabellen ganz überflüssig.

In letzter Zeit verwende ich eine Abänderung des Wagner'schen Instrumentes, welches den Vortheil besitzt, dass es aus Gegenständen leicht zusammengesetzt werden kann,

die in allen Laboratorien vorrätig sind, und dass es in gleicher Weise sowohl für die titrimetrische als für die gasvolumetrische Analyse verwendbar ist. Wie man aus der Zeichnung (Fig. 142) ersieht, sind die Vorrichtungen zur Gasentwicklung und zur Einstellung des Niveaus nach beendiger Gasentwicklung dieselben wie bei Wagner's Azotometer; nur der Gasmessapparat ist verschieden.

Dieser Messapparat wird mittels einer Klammer an einem gewöhnlichen Stativ befestigt. Er besteht aus einer gewöhnlichen Quetschhahnbürette und einem gleich langen

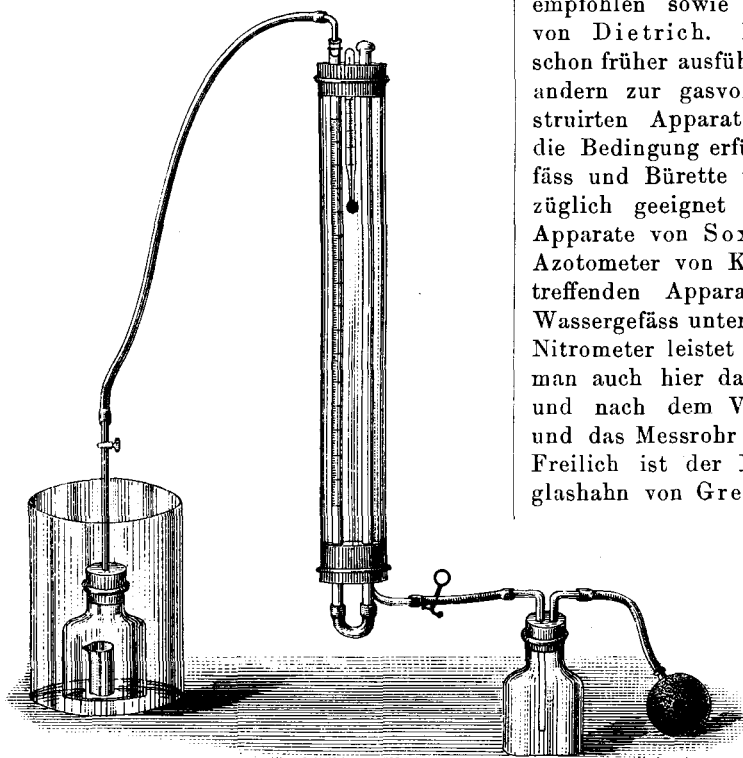


Fig. 142.

die Procente des gesuchten Körpers. Von diesem Vortheil macht man jedoch nur ausnahmsweise Gebrauch⁶⁾, weil in vielen Fällen das entwickelte Gasvolum zu klein wäre und man durch Abwägung grösserer Mengen genauere Resultate erzielen kann. Will man die Procente direct ablesen, so darf freilich beim Gebrauch der Tabellen kein allzu grosser Zeitraum verstreichen zwischen Abwägung und Ausführung der Analyse und man muss die Wägung immer unmittelbar vor der Analyse vornehmen. Eine Temperaturänderung ist während der Analyse selbst nicht zu befürchten, da unsere Methoden sehr rasch ausführbar sind und bei unseren Vorschriften alle Gefässe, die zur Analyse

⁶⁾ z. B. etwa bei der Braunsteinanalyse s. Z. 1890, 77.

und weiten Glasrohr, welches oben zur Abhaltung von Staub mit einer Glaskappe ganz lose bedeckt ist. Die beiden Glasröhren sind in ganz gleicher Weise oben und unten in zwei Kautschuk- (oder Kork-)Stopfen eingelassen, welche ihrerseits das mit Wasser gefüllte Kühlrohr verschliessen. Der obere Stopfen erhält noch eine besondere Bohrung zur Aufnahme des Thermometers.

Die Bürette und die Glasröhre sind unten durch Kautschukschlauch vereinigt und an dem nicht eingetheilten Rohr findet der Wasserzufluss und Abfluss statt, wenn die Einstellung erfolgen soll oder die Gasentwicklung vorgenommen wird. Der Gebrauch des Instrumentes zur gasvolumetrischen Analyse ist ganz derselbe wie beim Azotometer und die Braunstein- und Chlorkalkbestimmung, die Titerstellung des Kaliumpermanganats, die azotometrische Bestimmung des Ammoniaks, die neuen Methoden der Chromsäure-, Schwefelsäure-, Jod-, Säurebestimmung werden alle wesentlich in gleicher Weise ausgeführt, so wie ich es zu wiederholten Malen beschrieben habe.

Will man die im Instrument befindliche Bürette zum Titriren verwenden, so braucht man nur das Wasser ausfliessen zu lassen und von der Bürette oben den Kautschukstopfen, unten die Schlauchverbindung zu entfernen. So ist in wenigen Secunden die Bürette, die sonst nur mit destillirtem Wasser gefüllt war, also stets rein ist, zur Aufnahme der Titrirflüssigkeit bereit gestellt.

Für solche, welche eine grössere Anzahl von Analysen in möglichst kurzer Zeit ausführen wollen, ist es rathsam, sich gleich 2 oder 3 solcher Apparate zusammenzustellen. Sie können dann, während bei der einen Analyse der nöthige Temperatenausgleich erfolgt, mit dem zweiten und dritten Apparat eine neue Analyse beginnen. Auf diese Weise gelingt es, während derselben Zeit, welche sonst zu einer Analyse (die Zeit der Temperatenausgleichung mit gerechnet) nöthig ist, 2 bez. 3 Analysen fertig zu stellen, und man kann beispielsweise unter Benutzung unserer neuen Methodeder Schwefelsäurebestimmung und der dazu gehörigen Specialtabelle in einem Vormittag (4 Stunden) etwa 20 Analysen bequem ausführen, während man mit der am schnellsten arbeitenden Methode von Wildenstein nach dessen eigenen Angaben nur 8 Analysen fertig bringt.

Hinsichtlich der Schwefelsäurebestimmung möchte ich noch nachträglich erwähnen, dass dieselbe, da sie gerade für sehr geringe Mengen noch vorzügliche Resultate liefert, sich besonders für die Bestimmung dieser

Säure im Wasser, speciell im Trinkwasser, eignen dürfte. In der Asche und in solchen Substanzen, welche viel Phosphorsäure enthalten, kann dagegen die Bestimmung nicht direct in salzsaurer Lösung vorgenommen werden, weil sich beim Neutralisiren mit dem chromsauren Baryt auch phosphorsaures Baryt ausscheidet. Man muss deshalb die Phosphorsäure vor der Bestimmung entfernen, was in der Asche durch Auskochen mit Wasser und Verwendung der wässrigen Lösung oder durch einfaches Neutralisiren der salzsauren Lösung in ausreichender Weise gelingt. Ist die Phosphorsäure in Form von Alkalisalz vorhanden, so fällt man durch Magnesiamischung aus. Zu bemerken ist hierbei, dass diese Vorsicht nur bei Anwesenheit grösserer Mengen Phosphorsäure nöthig ist. Sehr geringe Mengen sind dagegen ohne Einfluss auf die Genauigkeit der Analyse.

Vorläufige Mittheilung.

Da die gasvolumetrischen Methoden, besonders diejenigen mit Wasserstoffsuperoxyd, die gewichtsanalytischen und titrimetrischen an Einfachheit und Bequemlichkeit, sowie an Schnelligkeit der Ausführung weit übertreffen, so habe ich meine Bemühungen zur Auffindung neuer gasvolumetrischer Methoden fortgesetzt und nun auch das Ferricyankalium in das Bereich der Untersuchungen gezogen, dessen Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd schon längere Zeit bekannt ist. Es ist mir mit Herrn Quincke, welcher unter meiner Anleitung arbeitet, gelungen, neue Methoden zur Bestimmung der arsenigen Säure, des Antimonoxyds und leicht oxydirbarer Säuren auszuarbeiten, und Quincke hat eine auf dieser Reaction beruhende Alkalimetrie ausfindig gemacht, welche von einer solchen Genauigkeit ist, dass sie bei Untersuchung von Kali-, Natron-, Barytlauge dem Titriren mit $\frac{1}{5}$ Normalsäure an Genauigkeit vollkommen gleich steht. Ich bin auch im Begriff, neue Methoden zur directen Bestimmung von Chlor und Brom, zur gasvolumetrischen Bestimmung des Mangans u. s. w. auszuarbeiten und kann schon jetzt die Hoffnung aussprechen, dass es möglich ist, die meisten Titrirmethoden⁶⁾ durch solche der gasvolumetrischen Analyse zu ersetzen. Gelingt dies vollständig, so wird die quantitative chemische Analyse die denkbar grösste Vereinfachung erfahren, da nicht nur die Normallösungen in Wegfall kommen, sondern auch die Beendigung der Analysen stets an

⁶⁾ Die Gewichtsanalyse wird stets zur Controle unentbehrlich sein.

dieselbe einfache mechanische Arbeit gebunden wird. Über unsere abgeschlossenen Untersuchungen wird in nächster Zeit Mittheilung erfolgen.

Zur Erwiderung an Herrn A. Baumann.

Von

G. Lunge.

Der weitläufige vorstehende Angriff des Herrn A. Baumann, welcher zum Theil geradezu eine persönliche Spitze annimmt, zwingt mich zu einer viel kürzeren Erwiderung, deren Länge freilich für den Werth der Baumann'schen Methoden noch immer zu gross ist.

1. Die Zulage, dass ich Herrn Baumann es untergeschoben habe, er wolle seine Methoden zu anderen als den von ihm selbst bezeichneten Zwecken anwenden, behandle ich mit dem ihr gebührenden Maasse von Achtung. Ich soll ihm ferner zunahe getreten sein, weil ich die Genauigkeit seiner auf der Reaction zwischen Chromsäure und Wasserstoffsperoxyd beruhenden Methoden mit der gewöhnlichen Titerstellung bei der Acidimetrie verglichen habe; nun aber spricht er selbst aus, dass seine Methoden „auch dem acidimetrischen Verfahren an Genauigkeit nicht nachstehen und zu den genauesten Methoden gehören, welche man in der analytischen Chemie kennt“. Die Kühnheit dieser Behauptung wird allerdings Niemanden überraschen, welcher unserer bisherigen Controverse gefolgt ist; sie wird aber nicht nur durch diese, sondern auch durch eine schon beendete, in kürzester Zeit zur Veröffentlichung kommende Arbeit von Marchlewski, welcher die völlige Unbrauchbarkeit sowohl der chromometrischen, wie auch der jodometrischen Methoden Baumann's nachweist, in das gehörige Licht gerückt.

2. Meine Rechnungen seien ebenso falsch, wie die daran geknüpfte Behauptung von der Ungenauigkeit seiner Methode. Dabei gibt aber Baumann doch zu, dass bei der Chromsäure Abweichungen von 0,38 bis 0,98, bei der Schwefelsäure von 0,17 bis 1,74 Proc. der Gesamtmenge vorkommen (in Wirklichkeit sind sie, wie Marchlewski gefunden hat, weit grösser), will dies aber als unwesentlich hinstellen, indem er die Abweichungen auf Milligramme zurückführt, und die bei Bestimmungen von minimalen Mengen von Substanz stets vorkommenden Unsicherheiten (z. B. bei der Bestimmung von Nitraten im Trinkwasser nach meiner nitrometrischen Methode, die ich selbst noch nie zu diesem Zwecke angewendet habe) heranzieht. Hier übersieht er den ungeheuren Unterschied zwischen Bestimmungen der letzteren Art und Titerstellungen, bei welchen letzteren man den einmal begangenen Fehler bei jeder Anwendung der Maassflüssigkeit

wiederholt. Nehmen wir also gerade die von ihm als „sehr genau“ bezeichneten Werthe für Titerstellung auf S. 139 Sp. 2 seines Aufsatzes, und stellen wir dazu in einer weiteren Spalte die Abweichungen der berechneten von den gefundenen Zahlen für den wirksamen Sauerstoff in 100 cc Dichromatlösung:

No.	berechnet g	gefunden g	Abweichung in Procent
1	0,00958	0,00953	— 0,52
2	—	0,00969	+ 1,15
3	0,01916	0,01939	+ 1,20
4	—	0,01911	— 0,26
5	0,02122	0,02143	+ 1,00
6	0,02873	0,02896	+ 0,80
7	0,03830	0,03819	— 0,29

Man mag sich drehen und wenden, wie man will, man kommt nicht darüber hinaus, dass die von Baumann als „sehr genau“ bezeichneten Titerstellungen noch bei den zweithöchsten der angewendeten Gewichtsmengen, wo man schon auf 31 cc Gas gekommen war, einen Fehler von 1,00 und 0,80 Proc. zeigten. Wer freilich Methoden, die 99 bis 100 oder 100 bis 101 Proc. der theoretischen Menge anzeigen, auch bei Titerstellungen für „exacte“ ansieht, mit dem ist nicht zu rechten. Ebenso wenig mit Jemandem, welcher die Fehler bei seinen eigenen Analysen bis 0,5 mg (bei Analyse 6, S. 138) oder 0,3 mg (Analyse 7, eb.), mit dem Fehler für einen Kubikcentimeter bei meinen Titerstellungen = 0,16 mg vergleicht, als ob man Titerstellungen mit einem cc vornähme! Im ersteren Falle macht Baumann, und zwar bei den grössten von ihm angewendeten Substanzmengen, noch Fehler von 0,83 und 0,37 Proc., ich dagegen, der ich immer so nahe wie möglich 50 cc Flüssigkeit angewendete, habe bei Ablesung auf 0,02 cc nur eine Unsicherheit von 0,04 Proc., also einen mittleren Fehler von 0,02 Proc. Die von Baumann gemachte Zusammenstellung kann nur auf einen sehr flüchtigen Leser berechnet sein, welcher vielleicht übersieht, dass man bei gasvolumetrischen Methoden zur Titerstellung weit weniger Substanz als bei titrimetrischen anwenden muss, und dass daher die Genauigkeit der ersteren, auf Milligramm bezogen, eine weitaus grössere als bei den letzteren sein sollte. Eine wirkliche Vergleichung der Brauchbarkeit ist nur auf dem von mir eingeschlagenen Wege der Berechnung nach Procenten statthaft.

Auf die nach Herrn Lübecke mitgetheilten Bestimmungen gehe ich nicht erst ein; die Zuverlässigkeit der in Baumann's Laboratorium erhaltenen Resultate wird von Marchlewski später beleuchtet werden.

3. Baumann wirft mir vor, mein Nitrometer (also auch mein Gasvolumeter) bedeute einen Rückschritt gegenüber dem Azotometer, weil ich den Wassermantel fortlasse. Dies ist vollkommen unrichtig. Für das Entwicklungsgefäss wende ich einen Wassermantel von Zimmertemperatur vor und nach dem Versuch in der Regel dort an, wo die Reaction mit merklicher Temperaturerhöhung verbunden ist, z. B. bei der Stickstoffbestimmung durch Bromnatrium; selbst hier kann er wegleiben, und bei den meisten anderen ein-