

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 anwendete, 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 wegbleiben, und bei den meisten anderen ein-

schlägigen Methoden ist er vollkommen zwecklos, wenn man so lange wartet, bis das Quecksilber im Messrohr ruhig stehen bleibt. Das letztere selbst in einen Wassermantel zu stellen, ist vollkommen unnöthig, weil die Quecksilbermasse eine geringe Temperaturerhöhung des Gases sofort, eine grössere nach höchstens 10 bis 15 Minuten vollkommen unmerklich macht. Hierzu, sowie in der weit schärferen Ablesung und der Unabhängigkeit von allen Absorptionerscheinungen liegt der eminente Vorzug des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit vor dem Wasser. Nachdem meine Apparate seit vielen Jahren in den Händen vieler Hunderter von Chemikern gewesen sind, glaube ich auf ihre weitere Vindication gegenüber Herrn Baumann verzichten zu können und möchte nur noch hervorheben, dass seine Specialcollegen, die Agrikulturchemiker, noch in neuester Zeit meine Salpeterbestimmungsmethode als eine der muster-giltigen hingestellt haben (d. Ztschr. 1890 S. 288 Sp. 1)!.

4. Was Baumann's Heruntersetzung des Gasvolumeters gegenüber den von ihm und seinen Schülern berechneten Tabellen vorbringt, so behandle ich, wie schon S. 200 Sp. 1 unten angegeben, und wende mich nur gegen directe Entstellungen von Thatfachen. Ich soll verlangt haben, dass für gasvolumetrische Bestimmungen überhaupt die Büretten (ich sage bei Gasen lieber „Messrohre“) eine Eintheilung tragen, bei welcher jeder Grad immer 1 mg der betreffenden Substanz anzeigt. Das ist ein starkes Stück, nachdem ich jenes Verlangen ausdrücklich nur für solche Fälle gestellt habe, in denen ein Instrument immer nur einem Zwecke dienen soll und kann (z. B. die ganz besonders geformten Apparate für Stickstoffbestimmungen bei Elementaranalysen und Dampfdichten), wogegen es für alle anderen Fälle entbehrlich ist, da man ebenso gut bei der Eintheilung in cc jede Berechnung durch Abwägung von bestimmten Substanzmengen vermeidet; für letzteres habe ich sogar eine alle praktisch erheblichen Fälle umfassende Aufstellung gemacht (d. Z. 1890 S. 143 und 144). Es ist schwer, einer derartigen Opposition gegenüber den für diese Zeitschrift gebührenden Ton zu bewahren. Wenn übrigens Baumann sagt, „man“ habe im Handel noch nichts von derartigen Büretten vernommen (d. h. von solchen, deren Grade gleich 1 mg anzeigen), so stimmt dieser Ausspruch zu so manchem anderen von derselben Orakelstelle. Die Herren J. G. Cramer in Zürich und C. Desaga in Heidelberg hätten Herrn B. besser belehren können.

Ich soll ferner Baumann's Behauptung, dass mein Gasvolumeter „unbequem und schwerfällig“ sei, dadurch selbst bestätigt haben, dass ich dasselbe laut d. Z. 1891 S. 197 in einigen Kleinigkeiten verbessert habe (was auch in Zukunft noch vorkommen kann!).

Auch hierauf wird man mir wohl eine Antwort ersparen. Dass Baumann auch jetzt mein Gasvolumeter gebraucht oder auch nur gesehen hat, geht aus keiner Zeile seines Aufsatzes hervor; jedenfalls enthält er sich aber diesmal der ausdrücklichen „Warnung“ vor seinem Gebrauch, und muss ich wohl für dieses Entgegenkommen gebührend dankbar sein.

Ich habe als principiellen Fehler der Baumann'schen Tabellen, welche die Abwägung bestimmter Mengen von Substanz für verschiedene Temperaturen und Barometerstände vorschreiben, angeführt, dass diese Tabellen bei einem zwischen der Abwägung und Analyse eintretenden Temperatur- (oder Barometer-) Unterschiede unrichtige Procentgehalte ergeben müssen. Diesen Einwurf will nun B. dadurch beseitigen, dass er sagt, er habe sich selbst nie an die Tabellen gehalten, sondern immer beliebige Mengen Substanz zur Analyse verwendet. Wozu hat er dann seine Tabellen der oben erwähnten Art in dieser Zeitschrift überhaupt mitgetheilt und solchen Werth auf sie gegenüber dem Gasvolumeter gelegt! Will man hierauf verzichten, so genügen ja auch die von Anderen, z. B. von mir selbst schon vor vielen Jahren berechneten Gasreductionstabellen. Specielle Umrechnungstabellen von cc in mg sind ebenfalls von Anderen für die wichtigeren Fälle längst berechnet worden (z. B. von Frerichs für Stickstoff, von Hesse für Kohlensäure). Beim Gasvolumeter fallen eben alle Tabellen von selbst fort. Auch die minimale Arbeit der Umrechnung des schon mechanisch auf 0° und 760 mm reducirten Gasvolums auf Gewicht wird erspart durch Abwägung einer bestimmten, für alle äusseren Umstände gleichen Substanzmenge, in Specialfällen eben durch besondere Eintheilung des Messrohres. Japp hat soeben gezeigt (Proc. Chem. Soc. 1891 S. 68), dass man auch ohne eine solche Eintheilung zum Ziele kommt, wenn man das Reductionsrohr eines Gasvolumeters nicht auf den Normalpunkt für Luft, sondern auf eine andere, dem Gewicht des Gases entsprechende Zahl einstellt. Ich würde diese weitere Durchführung meines Erfindungsgedankens mit Freuden begrüßen, wenn sie nicht, wie ich an anderer Stelle zeige, zu einer geringeren Genauigkeit der Beobachtungen (die Unsicherheit der Ablesung ist etwa $\frac{1}{250}$ statt $\frac{1}{2000}$ nach meinem Verfahren) führte, welche Genauigkeit freilich noch weit über derjenigen der Baumann'schen Arbeiten steht. Japp's (theoretisch vollkommen richtiger) Vorschlag kann also nur dann Verwendung finden, wo es auf einen Unsicherheitsfactor von $\frac{1}{250}$ nicht ankommt!).

Zürich, 19. Mai 1891.

Über die Entfärbung von Rothweinen für die polari- metrischen Untersuchungen und für die Fehling-Soxhlet'sche Zuckerbestimmung.

Von

Prof. Dr. Arthur Bornträger.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung bespricht J. H. Vogel (S. 44 d. Z.) die Entfärbung portugiesischer Rothweine durch Blei-

¹⁾ Für den redactionellen Theil d. Z. crachten wir die Erörterung dieser Frage damit für geschlossen.
D. Red.