

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 16.

Zur Analyse von Nitriten.

Von

G. Lunge.

Nach dem Chem. Centralbl. 1899, I, S. 805 erklärt ein Herr E. Orloff, „die gasvolumetrische Methode Lunge's (Zersetzung von Nitriten) über Hg mittels H_2SO_4 “ für „ungenau, weil auch beigemengte Niträte zu NO reducirt werden“. Das ist wirklich ein ungewöhnlich glänzendes Beispiel vom Einrennen offener Thüren. Herr Orloff möge mir nachweisen, wann und wo ich meine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Nitriten bei Gegenwart von Nitraten empfohlen habe! Dagegen scheinen ihm meine verschiedenen Arbeiten über die Bestimmung von Nitriten durch Titrirung mit Chamäleon unbekannt zu sein, welche Bestimmung, nach meinen Vorschriften ausgeführt, eine der genauesten in der analytischen Chemie ist, und die nebenbei jedenfalls ungleich kürzer und einfacher als die von ihm vorgeschlagene gasvolumetrische Methode ist, soweit ich diese nach der kurzen Beschreibung a. a. O. überhaupt verstehe. Das Original kann ich leider nicht nachlesen, da ich den „Techničeski Sbornik“ nicht verstehen würde, selbst wenn ich wüsste, wo ich mir diese mir bisher nicht bekannte Zeitschrift verschaffen könnte.

Über die geachten Saccharimeter.

Von

Dr. B. Weinstein.

Seit der Einführung amtlich geachten Saccharimeter sind in mehreren Fachzeitschriften Artikel erschienen, welche geeignet sind, unrichtige Ansichten über den Werth dieser Instrumente und über die Zuverlässigkeit ihrer Angaben in den beteiligten Kreisen zu verbreiten. Es handelt sich dabei um ungenaue theoretische Überlegungen und um oft übereilte Urtheile über den Zweck, welcher mit den amtlichen Beglaubigungen verfolgt worden ist.

In ersterer Hinsicht müssen Ausführungen, wie sie von den Herren Dr. Göckel¹⁾ und

Dr. Bruhns²⁾ herrühren, Befremden erregen. Beide vermissen „eine Angabe über die Temperatur des Wassers, auf welches als Einheit die Werthe der Spindeln zu beziehen sind“. Es handelt sich bei den Saccharimetern nicht um Instrumente zu Dichtigkeitsmessungen, sondern zu Bestimmungen des Gehalts einer Zuckerlösung in Procenten. Bedarf es denn wirklich eines Hinweises, dass es keinen Sinn hat, bei Procentaräometern von einer Dichteeinheit zu sprechen? Die Procente bleiben doch Procente, welche Dichteeinheit man auch zu Grunde legt, denn sie besagen nichts weiter, als dass so und so viele Gewichtstheile vom Gewicht der Lösung Zucker sind. Was hat das mit der Dichteeinheit zu thun? Offenbar haben die Herren das Instrument mit der Tafel verwechselt, welche den Zusammenhang zwischen Dichte und Procentgehalt festsetzt. Aber auch bei dieser ist es gleichgültig, welche Einheit man wählt; die Procente ändern sich dadurch nicht, dass ich beispielsweise statt der Dichte des Wassers bei 4° etwa die bei 20° zur Einheit wähle, die Eintheilung der Spindeln ist keine andere, ob ich die eine oder die andere Tafel benutze. Übrigens ist eine solche Tafel von der entscheidenden Behörde noch gar nicht veröffentlicht, so dass die Ausführungen der genannten Herren um so räthselvoller erscheinen.

Geradezu auffallend ist die Rechnung, welche Herr Bruhns aus diesem Anlass anstellt. Er nimmt den einfachen Fall, dass der Procentgehalt 0 ist, also reines Wasser vorliegt, und setzt voraus, dass als Temperatur einmal 4° , das anderemal 20° gewählt wird. Aus der Tabelle von „Frühling und Schulz“ ermittelt er, dass die Differenz in den Angaben der Spindel 0,33 Proc. beträgt³⁾. Wie das mit der Dichteeinheit zusammenhängen soll, ist gänzlich unerfindlich. Die Zahl besagt nichts weiter als dass, wenn die Skale bei 4° eingestellt ist, der Strich 0 Proc. bei 20° um 0,33 Proc. unterm Wasser-

²⁾ Zft. f. die Glasinstrumenten-Industrie, 1898 No. 4 und Centralbl. f. d. Zuckerindustrie d. Welt, 1898 No. 11.

³⁾ Übrigens ist in dieser Tabelle ein Druckfehler vorhanden; die erste Zahl in der mit 0 überschriebenen Spalte muss 0,27 statt 0,17 lauten, wodurch die von Herrn Bruhns angenommene Differenz 0,35 statt 0,33 wird.

¹⁾ Zft. f. angew. Chemie, 1898, Heft 38.

Ch. 99.

spiegel zu liegen kommt, gleichgültig, ob ich die Dichte des Wassers bei 4° oder bei 20° 1 nenne. Die Normaltemperatur ist nur entscheidend für die Wahl einer Dichtetafel. In welchen Einheiten die Dichtetafel ausgedrückt wird, ist ganz gleichgültig, denn es ist nicht die Dichte auf den Instrumenten verzeichnet, sondern der Prozentgehalt. Die Angaben der Spindel für diesen bedürfen einer Umrechnung, nicht weil als Einheit der Dichte die bei 4° oder 20° oder bei sonst einer Temperatur gewählt ist, sondern weil die Dichte, also auch die Einstellung der Spindel von der Temperatur abhängig ist; das gilt nicht nur für Wasser, sondern überhaupt für alle Flüssigkeiten, und Herr Bruhns hat die Bedeutung der Tafel in „Fröhling und Schulz“ einfach missverstanden. Will jemand die Spindeln z. B. bei 0 Proc. nachprüfen, so hat er sich zuerst zu überzeugen, ob das Wasser, dessen er sich bedient, wirklich keinen Zucker enthält und chemisch rein ist, dann das Wasser auf 20° zu bringen und die Spindel einzusenken. Die Dichtebestimmung durch pyknometrische Wägung braucht gar nicht ausgeführt zu werden, denn ob Wasser rein ist, kann auch chemisch geprüft werden. Daraus erhellt schon, wie unrichtig die Deductionen des Herrn Bruhns sind.

Ein zweiter Punkt betrifft die Unsicherheit der Spindelangaben bei der Prüfung von niedrigprozentigen Zuckerlösungen. Herr Dr. Classen⁴⁾ sagt durchaus nichts Neues, wenn er auf diese Erscheinung näher eingehet. Er vergisst jedoch hinzuzufügen, dass die Schwierigkeit nur bei schwachen Lösungen störend auftritt, nicht dagegen bei stärkeren, wo die Benetzung auch bei nicht ganz reinem Stengel hinreichend gut ist. Dass bei Instrumenten, welche beglaubigt werden, von einem solchen Zustand ausgegangen werden muss, welcher unter allen Umständen eindeutig hergestellt werden kann, ist selbstverständlich. Hierfür eignet sich aber nur der Reinheit, denn dieser ist definierbar und — wenn auch mit einiger Mühe — erreichbar. Dagegen würden die Herren Kritiker wohl in bedeutende Verlegenheit gerathen, wenn sie für Unreinheit eine Definition geben und sagen sollten, wie der Grad der Unreinheit der Instrumente hergestellt oder bestimmt werden soll. Wie sehr aber die Ablesungen an einer Spindel mit dem Grade der Unreinheit wechseln, weiss jeder, der sich mit solchen Arbeiten beschäftigt hat. Selbst von der Substanz, welche die Unreinheit bewirkt, ist die Ein-

stellung abhängig; sollte auch diese angegeben und stets untersucht werden? Übrigens musste natürlich angenommen werden, dass Chemiker mit sauberen Instrumenten arbeiten, und der letzte Satz in dem Aufsatz des Herrn Bruhns, „die geachten Spindeln können dann ja Sonntagsspindeln bleiben, wenn sie ungeputzt nicht funktionieren wollen“, scheint mir dem Verfasser in einem sehr unglücklichen Moment entschlüpft zu sein. Er wird wohl wenig Chemiker finden, welche unsaubere Instrumente zu benutzen bereit sein werden, zumal die Mühe des „Putzens“ nur gering ist, da es schon selbst für genauere Messungen genügt, die Spindel in hochprozentigem, mit etwas Ammoniak versetztem Branntwein abzuwaschen.

Ich glaube, dass durch vorstehende Auseinandersetzung auch die entsprechenden Bemerkungen des Herrn Classen erledigt sind. Dass der Name des Herrn Professor Herzfeld in diese Bemerkungen verflochten ist, kann ich nur bedauern, denn bei aller Achtung, die ich diesem so geschätzten Gelehrten entgegenbringen muss, kann ich doch nicht umhin hervorzuheben, dass hier eine kleine Übereilung seinerseits vorliegt. Die von ihm gefundenen Differenzen an geachten Saccharimetern sind in seiner Gegenwart vollständig aufgeklärt worden.

Über das Differential-Aräometer von Fuchs und die zugehörigen Umrechnungstabellen.

Von
Dr. Domke.

Die in dieser Zeitschrift (1898 S. 505) enthaltene Beschreibung eines sog. Differential-Aräometers scheint geeignet, von dem Grade der Genauigkeit, welchen man bei Bestimmungen von Dichten mit einem derartigen Instrument erreicht, nicht ganz zutreffende Vorstellungen zu erwecken. Im Hinblick auf die Wichtigkeit des Gegenstandes bei experimentellen chemischen Untersuchungen sei es deshalb gestattet, einige Bemerkungen zu den Angaben des Herrn Verfassers zu machen.

Zunächst ist es stets bedenklich, zur Dichtenmessung verschiedener Flüssigkeiten ein und dasselbe Aräometer zu benutzen; denn der am Stengel der Spindel sich bildende Wulst, welcher mit seinem ganzen Gewicht an dem Aräometer hängt, hat bei verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschiedene Grösse. Es lässt sich leicht nachweisen, dass die Masse dieses Wulstes

⁴⁾ Centr. f. d. Zuckerindustrie d. Welt, 1898 No. 7.