

Methodisches zur Auswertung von Analysen. III<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. O. LIESCHE, Seelze b. Hannover.

(Eingeg. 10. September 1929.)

## Die indirekte Maßanalyse.

Die „indirekte Maßanalyse“ ist ein Sonderfall der in Abschnitt II behandelten „indirekten Analyse“. Zwei Bestandteile eines Gemisches werden aus einer einzigen Titration berechnet. Das zur Auswertung zweier unbekannter Größen notwendige zweite Bestimmungsstück ist durch die Annahme gegeben, daß das Gemisch ohne rechnerisch in Betracht kommende Verunreinigungen ausschließlich aus den beiden Bestandteilen zusammengesetzt ist, so daß für die Summe der Prozentzahlen  $p_1 + p_2 = 100$  gilt.

Eine solche Berechnung findet vornehmlich Anwendung bei Mischungen zweier Alkalihalogenide, die gemeinsam in wässriger Lösung mit  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung titriert werden. Dabei wird das eine Halogenid meist als Hauptbestandteil, das andere als Verunreinigung angesehen.

Man hat wohl in Formeln und Tabellen die Berechnung bequemer gestaltet, als dies bei jedesmaligem Neuansatz der Gleichungen der Fall wäre<sup>2)</sup>. Aber auch hier ist man, soweit dem Verf. bekannt, in der Entwicklung der Gleichungen nicht bis zu der Form fortgeschritten, die für die Anwendung die einfachste ist und gleichzeitig eine leichte Kritik der erreichbaren analytischen Genauigkeit gestattet.

Es seien:

$M_1$  das höhere und  $M_2$  das niedrigere Molekulargewicht (Formelgewicht) der beiden Alkalihalogenide,  $p_1$  und  $p_2$  die zugehörigen Prozentgehalte,  $E$  die Einwaage, d. h. die abgewogene, zur Titration kommende Menge des Gemisches in Grammen,  $v$  die bei der Titration verbrauchte Anzahl cm<sup>3</sup>  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

Unter der Voraussetzung, daß  $p_1 + p_2 = 100$  ist, gelten dann folgende beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} p_1 &= \left[ \frac{100 \cdot M_1}{M_1 - M_2} \right] - \left[ \frac{M_1 \cdot M_2}{100 \cdot (M_1 - M_2)} \right] \cdot \frac{v}{E} \\ p_2 &= \left[ \frac{M_1 \cdot M_2}{100 \cdot (M_1 - M_2)} \right] \cdot \frac{v}{E} - \left[ \frac{100 \cdot M_2}{M_1 - M_2} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

Die von eckigen Klammern umrahmten Ausdrücke sind für ein bestimmtes Halogenid-Paar charakteristische, konstante Zahlengrößen, so daß die Gleichungen (1) folgende einfache Form annehmen:

$$p_1 = a_1 - b \cdot \frac{v}{E} \quad \text{und} \quad p_2 = b \cdot \frac{v}{E} - a_2 \quad (2)$$

wobei  $a_1 - a_2 = 100$  ist.

Wir geben nun, wie in Abschnitt II, eine Zusammenstellung für die gebräuchlichsten Analysen dieser Art und folgen in der Auswahl dem Pharmazeutisch-Chemischen Rechenbuch von Anselmino und Brieger<sup>2)</sup>.

## 1. Ammoniumbromid — Ammoniumchlorid.

$$\begin{aligned} \text{NH}_4\text{Br:} \quad p_1 &= 220,33 - 1,1788 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 1,1788 = 0,07144 \\ \text{NH}_4\text{Cl:} \quad p_2 &= 1,1788 \cdot \frac{v}{E} - 120,33 \end{aligned}$$

## 2. Kaliumbromid — Kaliumchlorid.

$$\begin{aligned} \text{KBr:} \quad p_1 &= 267,70 - 1,9960 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 1,9960 = 0,30016 \\ \text{KCl:} \quad p_2 &= 1,9960 \cdot \frac{v}{E} - 167,70 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> I. Ztschr. angew. Chem. 41, 748 [1928]. II. Ztschr. angew. Chem. 41, 1156 [1928].

<sup>2)</sup> Vgl. Anselmino u. Brieger, Pharmazeutisch-Chemisches Rechenbuch, Seite 56/57 (Berlin 1928, Verlag von Julius Springer).

## 3. Kaliumbromid — Natriumbromid.

$$\begin{aligned} \text{KBr:} \quad p_1 &= 739,25 - 7,6084 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 7,6084 = 0,88129 \\ \text{NaBr:} \quad p_2 &= 7,6084 \cdot \frac{v}{E} - 639,25 \end{aligned}$$

## 4. Kaliumchlorid — Natriumchlorid.

$$\begin{aligned} \text{KCl:} \quad p_1 &= 463,11 - 2,7073 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 2,7073 = 0,43254 \\ \text{NaCl:} \quad p_2 &= 2,7073 \cdot \frac{v}{E} - 363,11 \end{aligned}$$

## 5. Kaliumjodid — Kaliumbromid.

$$\begin{aligned} \text{KJ:} \quad p_1 &= 353,23 - 4,2042 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 4,2042 = 0,62368 \\ \text{KBr:} \quad p_2 &= 4,2042 \cdot \frac{v}{E} - 253,23 \end{aligned}$$

## 6. Kaliumjodid — Kaliumchlorid.

$$\begin{aligned} \text{KJ:} \quad p_1 &= 181,52 - 1,3534 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 1,3534 = 0,18143 \\ \text{KCl:} \quad p_2 &= 1,3534 \cdot \frac{v}{E} - 81,52 \end{aligned}$$

## 7. Kaliumjodid — Natriumjodid.

$$\begin{aligned} \text{KJ:} \quad p_1 &= 1031,18 - 15,4595 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 15,4595 = 1,18920 \\ \text{NaJ:} \quad p_2 &= 15,4595 \cdot \frac{v}{E} - 931,18 \end{aligned}$$

## 8. Natriumbromid — Natriumchlorid.

$$\begin{aligned} \text{NaBr:} \quad p_1 &= 231,49 - 1,3533 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 1,3533 = 0,13139 \\ \text{NaCl:} \quad p_2 &= 1,3533 \cdot \frac{v}{E} - 131,49 \end{aligned}$$

## 9. Natriumjodid — Kaliumbromid.

$$\begin{aligned} \text{NaJ:} \quad p_1 &= 485,18 - 5,7746 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 5,7746 = 0,76152 \\ \text{KBr:} \quad p_2 &= 5,7746 \cdot \frac{v}{E} - 385,18 \end{aligned}$$

## 10. Natriumjodid — Natriumbromid.

$$\begin{aligned} \text{NaJ:} \quad p_1 &= 318,98 - 3,2829 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 3,2829 = 0,51626 \\ \text{NaBr:} \quad p_2 &= 3,2829 \cdot \frac{v}{E} - 218,98 \end{aligned}$$

## 11. Natriumjodid — Natriumchlorid.

$$\begin{aligned} \text{NaJ:} \quad p_1 &= 163,92 - 0,9583 \cdot \frac{v}{E} \quad \log 0,9583 = 0,98150 - 1 \\ \text{NaCl:} \quad p_2 &= 0,9583 \cdot \frac{v}{E} - 63,92 \end{aligned}$$

Der dekadische Logarithmus des in die Multiplikations- Divisionsrechnung eingehenden Zahlenfaktors ist jeweils angegeben. Der Verf. fühlt sich aber immer wieder veranlaßt, auf den viel bequemerem, schnelleren und sichereren Gebrauch der Rechenmaschine hinzuweisen.

Da  $p_1$  und  $p_2$  voraussetzungsgemäß sich zu 100 ergänzen, genügt es im Einzelfall, eine der beiden Gleichungen zur Berechnung herauszugreifen.

Ebenso wie die Gleichungen des Abschnittes II ermöglichen auch die vorstehenden eine leichte Feststellung der experimentell erreichbaren Genauigkeit. Wenn wir, wie das Deutsche Arzneibuch, in derartigen Fällen eine Einwaage von etwa 0,4 g annehmen, so ist der Fehler, den eine Abweichung von 0,05 cm<sup>3</sup>  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung bei der Titration zur Folge hat, in Beispiel 11

$$(\text{NaJ-NaCl}): \quad \frac{0,9583 \cdot 0,05}{0,4} = 0,1198 \text{ Prozent,}$$

dagegen in Beispiel 7 (KJ-NaJ):

$$\frac{15,4595 \cdot 0,05}{0,4} = 1,9324 \text{ Prozent.}$$

Für beide zu berechnenden Bestandteile ist der Fehler entgegengesetzt und von gleicher absoluter Größe;

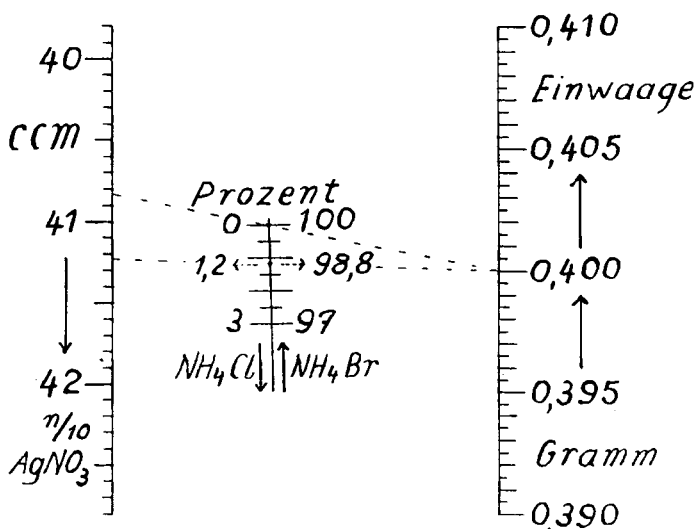
im letzteren (ungünstigsten) Falle ist er etwa 16mal so groß wie im ersteren (günstigsten) Falle. Man sieht daraus, daß auch hier wieder (wie in Abschnitt II) die Zahlenfaktoren — als partielle Differentialquotienten in bezug auf die experimentell bestimmte Größe  $v$  — für die zahlenmäßige Abhängigkeit des errechneten Resultates maßgebend sind. Während in dem ersteren Beispiel die Berechnung einer exakten Analyse auf zehntel Prozente noch angebracht erscheint, wäre sie im zweiten Beispiel widersinnig.

Wo bestimmte Fälle der indirekten Analyse häufig auftreten, z. B. in der Prüfstatt chemischer Fabriken, empfiehlt sich die Bereitstellung eines geeigneten Nomogrammes.

Als Beispiel ist in beistehender Abbildung die erste Berechnung ( $\text{NH}_4\text{Br}-\text{NH}_4\text{Cl}$ ) in Form einer Fluchtentafel gegeben, unter Berücksichtigung der vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Einwaage von etwa 0,4 g und der verlangten Grenzen der Prozentgehalte.

An den „projektiven“ Leitern des mittleren, schwach geneigten Skalenträgers werden die Gehalte von  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ohne weiteres nebeneinander abgelesen. Die angedeuteten Fluchtlinien bezeichnen die zugelassenen Grenzen bei einer Einwaage von 0,4 g. Eine weitere Erläuterung ist für den Gebrauch des Nomogrammes wohl

kaum nötig. Interessenten für solche graphischen Rechentafeln seien auf die zahlreichen Aufsätze über Nomo-



graphie und Nomogramme in den Jahrgängen 1928 und 1929 der „Chemischen Fabrik“ sowie auf die im Verlag Chemie erschienene erste Sammlung „Chemischer Nomogramme“ hingewiesen. [147.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 5. Deutscher Physiker- und Mathematikertag.

Prag, 15. bis 21. September 1929.

#### Eröffnungssitzung.

Prof. Dr. Philip Frank, Prag: „Welche Bedeutung haben die gegenwärtigen physikalischen Theorien für die allgemeine Erkenntnislehre.“

Vortr. geht zunächst auf die Ansicht ein, daß die Einsteinschen Raum- und Zeitmessungen nur richtig seien im Sinne einer physikalisch-mathematischen Fiktion. Er setzt sich dann mit der alten Schulphilosophie auseinander. Die Bewegung gegen dieselbe sei von den kritisch denkenden Physikern ausgegangen. Vortr. geht dann auf die von Mach und seinem Kreis angebahnte wissenschaftliche Weltauffassung ein. Die Physik sah sich in dem Bestreben, handgreifliche Ergebnisse zu gewinnen, immer mehr zu methodologischen Untersuchungen gedrängt. Die Begriffe Raum, Zeit, Substanz, Kausalität und Wahrscheinlichkeit sind gereinigt worden, die Lehren vom absoluten Raum und absoluter Zeit sind durch die Relativitätstheorie überwunden, Raum und Zeit sind nicht mehr absolute Behälter, sondern nur noch Ordnungsgefüge elementarer Vorgänge. Nach der wissenschaftlichen Weltauffassung gibt es keine unlösbaren Rätsel, und es gibt keine Grenzen, wo die Physik in die Philosophie übergeht. —

Prof. Dr. R. von Mises, Berlin: „Kausale und statistische Gesetzmäßigkeit in der Physik.“

Vortr. geht davon aus, daß die Entscheidung zwischen kausaler und statistischer Betrachtungsweise innerhalb der Physik von den Physikern selbst getroffen werden muß. Das Kausalprinzip der Philosophen ist in seinem Inhalt sehr wandelbar, es hat sich dem der naiven Kausalvorstellung widersprechenden Trägheitsgesetz angepaßt und wird sich auch mit der Feststellung rein statistischer Gesetzmäßigkeiten abfinden, wenn die Physik sich in dieser Richtung entwickelt. Vor allem bedarf es einer Klärung und Präzisierung der statistischen Grundbegriffe, wie sie von einer rationell aufgebauten Wahrscheinlichkeitstheorie geleistet wird. Untersucht man daraufhin näher, was die klassische Physik im Bereich der unmittelbar beobachtbaren Erscheinungen leistet, so findet man, daß sie in zweifacher Richtung hinter dem Ideal einer vollkommen kausalen oder deterministischen Erklärung zurückbleibt. Sie versagt allem Anschein nach in sehr vielen Fällen, z. B. wenn es sich um die Turbulenz von Flüssigkeitsbewegungen oder um Dinge, die irgendwie damit zusammenhängen, handelt, und sie führt, wenn man ihre Resultate feineren Messungen unterwirft,

stets auf Beobachtungsschwankungen, also auf einen statistischen Prozeß. Sucht man sich in die Atomphysik zu retten, so fordert einerseits der Übergang vom Einzelvorgang im Atom zur Gesamterscheinung statistische Betrachtungen, andererseits weiß man heute, daß auch im Bereich der Atome selbst die Beobachtungen von statistischer Unschärfe begleitet sind. Als Gesamtbild ergibt sich dies, daß ein reiner Determinismus in der Physik nirgends vorliegt, sondern nur bei unvollständiger, nicht in die Tiefe dringender Betrachtungsweise vorgetäuscht wird. —

Prof. Dr. A. Sommerfeld, München: „Einige grundsätzliche Bemerkungen zur Wellenmechanik.“

#### Theoretische Physik.

Prof. A. Korn, Berlin: „Universelle Schwingungen und Wellenmechanik.“ — Prof. R. Fürth, Prag: „Versuche einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von Proton und Elektron.“ —

G. Herzberg, Göttingen: „Zum Aufbau der zweiatomigen Moleküle.“

Vortr. erörtert zunächst die Anschauungen über die Bestandteile, in die ein Molekül auseinanderfällt, bespricht die nach Frank angenommenen Ionenmoleküle und Atom-moleküle, um dann auf die Theorien von Hund einzugehen. Man kann aber auch andere Zuordnungen wählen als Hund und die Termen gleicher Elektronenkombinationen aneinander koppeln. Die Termen sind unablässig von der inneren Ladungszahl und nur von der Elektronenzahl abhängig. —

Prof. L. Flamm, Wien: „Wellenpartikel.“ —

Prof. M. Wolfke, Warschau: „Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls.“

Der radioaktive Zerfall wird so gedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls in jedem Augenblick die gleiche ist und unabhängig von der Vorgeschichte des Atoms. Vortr. nimmt jedoch im Gegensatz zu dieser Annahme des in jedem Augenblick gleichen Zerfalls an, daß der Zerfall durch die Anfangsbedingungen im Kern im Augenblick, wo das Atom entsteht, bestimmt ist. Jedem radioaktiven Atom ist eine bestimmte Zerfallsexistenzzeit zuzuordnen, und es ist anzunehmen, daß in dem Zeitintervall eine gewisse Anzahl der Atome zerfällt. Man bekommt durch Zugrundelegung dieser Anschauungen eine Gleichung, die eine Verteilungsfunktion für die entstehenden Atome bestimmt. —

V. Dolejšek: „Die Bestimmung des Niveauverlaufs im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe.“ — Dr. W. Hanle, Halle: „Die Lichtausbeute bei Elektronenstopf-anregung.“