

treten auch nicht auf. Für die gleichzeitige Wirkung zweier Riechstoffe, bei denen eine bestimmte Qualität (z. B. blumig) die Empfindungsstufen Y_1 bzw. Y'_1 besitzt, wobei die Anzahlen der entsprechenden Reizschwellen X_1 und X'_1 dem Fechner-Weberschen Gesetz folgen, gilt

$$Y_r = K \log (X_1 + X'_1)$$

Mit dem oben angegebenen Wert $K = \frac{1}{\log 2}$ wird

$$Y_r = K \log (2^{Y_1} + 2^{Y'_1})$$

Für $Y_1 = Y'_1$ findet man: $Y_r = Y_1 + 1$

Bei jeder Verdoppelung des Reizes steigt also die Empfindung um eine Einheit (Stufe).

Wird für einen bestimmten Riechstoff, z. B. α -Terpineol (6323 mit Fliedergeruch), durch Temperaturerhöhung der Dampfdruck und damit der Reiz für alle Qualitäten verdoppelt, so muß die Empfindungsstufe jeder Grundqualität um eine Einheit wachsen, und die resultierende Geruchszahl wird 7434. Verdoppelt man den Dampfdruck abermals, so wird $Y_r = 8545$, d. h. ähnlich der Geruchszahl 8445 von Benzylacetat, das Jasmingeruch hat.

Nach dieser Berechnung besitzt also der gleiche Riechstoff in starker Verdünnung einen anderen Geruchsscharakter als bei höherer Konzentration, was mit manchen Erfahrungen in Einklang steht. Hiernach erscheint es auch möglich, bis zu den reinen Grundgerüchen vorzudringen. So liefert z. B. Vanillin, 6021, bei Verdünnung auf die halbe Konzentration die Geruchszahl 5010 und bei nochmaliger entsprechender Verdünnung die 4. Stufe des rein blumigen Geruchs, 4000.

Man kann diese Art der Berechnung auch auf Geruchssynthesen anwenden. So findet man z. B. mit obiger Formel für Y_r

$$\begin{array}{l} \text{Toluol} + \text{Vanillin} = \text{Diphenylmethan} \\ 2424 \quad 6021 = 6,09/4/3/4,16 \end{array}$$

Verzichtet man auf die Dezimalstellen und läßt nur ganzzählige Geruchsstufen als voneinander unterscheidbar gelten, dann erhält man für die resultierende Empfindung die Geruchszahl 6434, die Crocker u. Henderson für Diphenylmethan angeben. Auch dieses Ergebnis kann man gelten lassen.

Es wäre noch eingehender zu prüfen, wie weit die Versuchsergebnisse mit der Rechnung übereinstimmen, denn der praktische Wert dieser Klassifikation hängt weitgehend davon ab, ob Geruchssynthesen rechnerisch zu vernünftigen Ergebnissen führen.

Das System von Crocker u. Henderson besitzt beachtliche Vorzüge. Boring, der es an der Harvard-Universität nachprüfte, hebt die gute Reproduzierbarkeit durch einzelne Beobachter hervor.

Man hat auch wiederholt nach Beziehungen gesucht zwischen dem Absorptionsspektrum, insbes. dem Raman-Spektrum der Riechstoffe, und ihrem Geruch. Man nahm an, daß die Geruchsempfindung durch intramolekulare Schwingungen bestimmter Atome (oder -Gruppen) ausgelöst wird.

G. M. Dyson⁴⁾ ordnet jedem Geruchstyp eine charakteristische Wellenzahl im Raman-Spektrum zu, doch ist der Zusammenhang wahrscheinlich noch viel verwickelter, als er annimmt. Der Hauptmangel seiner Klassifikation besteht darin, daß den einzelnen Raman-Frequenzen keine einfachen Geruchsqualitäten, sondern ganze Klassen komplizierter Riechstoffe zugeordnet werden. Die Spektren enthalten außerdem so viele Linien, daß eine eindeutige Zuordnung von Geruchsqualität und Wellenzahl vorerst nicht möglich ist. Man kann hier also ebensowenig zu den reinen Principalqualitäten des Geruchs vordringen wie bei dem Schema von Crocker u. Henderson. Eine Sonderstellung nimmt H_2S ein, das nur eine Raman-Linie (im gasförmigen Zustand bei 2615 cm^{-1} , im flüssigen Zustand bei 2576 cm^{-1}) besitzt. Unseres Erachtens müßte man dem Geruch von H_2S im Rahmen dieser Theorie den Charakter eines Principalgeruches erteilen. Dagegen sind nach Crocker u. Henderson in H_2S (Geruchszahl 5346) alle vier von ihnen gewählten Fundamentalgerüche vertreten; da demnach einer einzigen Atomschwingungsfrequenz ein komplizierter Geruchskomplex zugeordnet wäre, scheint die Klassifikation von Crocker u. Henderson schwer verträglich mit einer Korrelation zwischen Geruch und Raman-Spektrum. Dieser Widerspruch ließe sich vielleicht vermeiden, wenn man die Geruchsqualität „caprylic“ durch „faulig“ ersetzen würde. Crocker u. Henderson hatten in der Tat ursprünglich die Qualität „faulig“ vorgesehen, später aber wieder fallen gelassen.

Über die Zusammenhänge zwischen Geruch und chemischer Struktur wurden ebenfalls viele Gesetzmäßigkeiten entdeckt, die aber ähnlich wie beim Geschmack nur Regeln mit zahlreichen Ausnahmen bilden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine allen Ansprüchen genügende Klassifikation, Bewertung und Bezeichnung von Geschmacks- und Geruchsempfindungen bisher nicht gefunden wurde. Immerhin wurden gewisse Ansätze gemacht, um wenigstens eine provisorische Ordnung für den praktischen Gebrauch zu schaffen.

Eingeg. 25. Mai 1944. [A. 23.]

⁴⁾ Raman-Effect and the Concept of Odour, Perfum. essent. Oil Rec. 28, 13 [1937].

Analytisch-technische Untersuchungen

Präzisionsverfahren zur einfachsten Herstellung maßanalytischer oder sonstiger Lösungen von genau bestimmtem Gehalt

Von Dr. PAUL FUCHS, Böhlitz-Ehrenberg/Leipzig.

Man sollte meinen, daß eine so häufig und vielseitig ausgeführte grundlegende chemische Operation wie die Herstellung von Titrierlösungen genau bestimmter Normalität oder andersartig festgelegten Titers (bzw. sonstiger Lösungen von gegebenem Gehalt) keiner Vervollkommenung mehr fähig wäre; und doch ist dies, wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, sogar in sehr wesentlichem Maße noch der Fall.

Die ideale Herstellungsweise wäre die, daß man mittels Reagentien beliebigen Reinheitsgrades (soweit sie natürlich für den vorliegenden Zweck überhaupt verwendbar sind) in Gefäßen beliebiger Art und Größe beliebige Mengen Lösung von ungefähr der verlangten Konzentration herstellt, nach einem maliger Prüfung mittels einer Urtitersubstanz („Urtitration“) die nötigen Korrekturen mit Hilfe bequemer Formeln berechnet und durch Hinzufügen der betr. Lösungsmittel- oder Reagensmengen sofort die gewünschte genaue Lösung erhält. Ein solches Verfahren würde lediglich mit der Bürette als geeichtem Volummessergerät arbeiten und eine beträchtlich erhöhte analytische Sicherheit zur Folge haben. Dieses Ideal wird in der Praxis bisher bei weitem nicht erreicht. Entweder ist man an die Verwendung geeichter Behälter gebunden, wie Meßkolben u. dgl. (z. T. von besonderer Form, mit kugelförmiger Erweiterung des Halses und zwei Marken) und dadurch

überdies in der Menge der herzustellenden Lösung stark begrenzt, oder man ist, gerade im technisch besonders wichtigen Falle größerer Lösungsmengen, für welche keine geeichten Behälter zur Verfügung stehen, völlig auf ein Herantasten an den gewünschten Gehalt durch wiederholte Kontroll-Titrationen und Korrekturen, also auf Probieren angewiesen, ein Verfahren, das sehr unbefriedigend und kaum noch wissenschaftlich zu nennen ist.

Alle diese Unvollkommenheiten der bisherigen Arbeitsweise beruhen auf dem grundsätzlichen Mangel: daß (neben der Urtitration) das Volumen der einzustellenden Lösung als Grundlage für die Berechnung der Korrekturen dient, also genau bekannt sein muß, eine Bedingung, die aus den erwähnten Gründen in der Praxis oft nicht genügend erfüllt werden kann. Im folgenden wird nun ein Verfahren¹⁾ mitgeteilt, bei dem nicht das Flüssigkeitsvolumen sondern die darin gelöste Menge Titersubstanz zur Grundlage der Berechnung dient. Da sich eine Wägung auch größerer Substanzmengen genauer und einfacher ausführen läßt als eine Volummessung, so werden durch dieses Verfahren überdies

¹⁾ DRP-Anmeldung.

noch Genauigkeit und Sicherheit der Arbeit gesteigert. Die Befreiung von der Notwendigkeit, besondere geeichte Meßgefäße benutzen zu müssen, bedeutet ferner auch bei kleinen Lösungsmengen eine willkommene Erleichterung.

Für die weiteren Erläuterungen sei die (nur vorläufige) Annahme gemacht, daß die einzustellende Lösung etwas zu schnell und demgemäß eine kleine, noch hinzuzufügende Menge Titersubstanz zu berechnen sei. Die in dem nach der Urtitration noch vorhandenen, lediglich annähernd bekannten Volumen gelöste Menge Titersubstanz betrage S Gramm und es seien bei der Urtitration $N_2 \text{ cm}^3$ der einzustellenden Lösung anstatt des theoretischen Volumens $N_1 \text{ cm}^3$ verbraucht worden; nach der obigen Annahme soll also $N_2 > N_1$ sein. Wie ohne weiteres einleuchtet, wäre hiernach (da gelöste Mengen Titersubstanz und verbrauchte Volumina Titrierlösungen einander umgekehrt proportional sind) zur völligen Erreichung der gewünschten Normalität eine im Verhältnis N_2/N_1 größere Menge Titersubstanz nötig gewesen als die wirklich in Lösung befindliche Menge S , d. h. es hätten $N_2/N_1 \cdot S$ Gramm gelöst sein müssen. Die für das Gesamtvolumen noch hinzugehende Menge Titersubstanz z ergibt sich also sehr einfach zu $(N_2/N_1 - S) \text{ Gramm}$, oder nach kurzer Umformung zu

$$z = \frac{N_2 - N_1}{N_1} \cdot S \text{ Gramm.} \quad (1)$$

Da über den Reinheitsgrad der gelösten Substanz bei der Ableitung dieser Berechnungsformel nichts vorausgesetzt wurde, ist es nicht nötig, daß S etwa die Menge des in ihr enthaltenen chemisch reinen wirksamen Stoffes darstellt. Vielmehr gilt Formel (1) unmittelbar für jede beliebige Substanz, gleichgültig welchen Reinheits- oder Konzentrationsgrades. Denn beispielsweise steigt mit abnehmendem Gehalt an wirksamem Stoff die zur Erreichung eines bestimmten Gehaltes aufzulösende Menge S an, im gleichen Verhältnis ergibt aber die Formel auch die zuzufügende Stoffmenge größer, und umgekehrt. Die Formel vereinfacht also die bisher nötigen Berechnungen erheblich. — Selbstverständlich für ihre Anwendung ist, daß durch den Zusatz der fehlenden Titersubstanz das Volumen der Gesamtlösung nicht merklich zunimmt, eine Bedingung, die für kleine Mengen fester Stoffe immer erfüllt ist. Auf eine Ausdehnung der Formel auf Titersubstanzen, die in Lösungsform vorliegen (wie z. B. konz. Säuren, Laugen usw.), bei deren Zusatz merkliche Volumenzunahme und damit die Notwendigkeit gewisser Korrekturen der berechneten Substanzmenge z eintreten kann, wird noch eingegangen werden.

Nach dem beschriebenen Verfahren gestaltet sich die Herstellung einer Titrier- oder sonstigen Lösung von genau bestimmtem Gehalt folgendermaßen:

Von dem als Titersubstanz gerade zur Verfügung stehenden $P\%$ igen Präparat löst man etwa $0,5\%$ weniger auf, als der für das gewünschte, nur annähernd abzumessende Volumen nötigen Menge reiner wirksamer Substanz entspricht, u. zw. je nach den Genauigkeitsansprüchen auf etwa $1/1000$ oder weniger ihres Gewichtes genau gewogen, = E Gramm. Im Wägegefäß haftende Substanzreste können mit beliebigen Mengen Lösungsmittel zur Hauptlösung gespült werden. Als Behälter und Meßgefäß dient z. B. eine gewöhnliche Standflasche mit roher Strichteilung nach Litern. Mit der erhaltenen Lösung füllt man ohne Verlust eine trockene oder mit ihr ohne Verlust ausgespülte feuchte Bürette und titriert dann eine bekannte Menge Urtitersubstanz, für welche wie oben die theoretisch zu verbrauchende Anzahl cm^3 , = N_1 , die wirklich verbrauchte = N_2 sei. Da bei der Titration eine kleine, aus N_1 leicht zu berechnende Menge Titersubstanz verloren geht, muß diese von der Einwaage E abgezogen werden. (Nur wenn der $\%$ -Gehalt P der verwendeten Titersubstanz an wirksamem Stoff wesentlich von 100 abweicht, wäre die abzuziehende Menge noch mit $100/P$ zu multiplizieren). Die verbleibende Differenz stellt den Wert S dar. Aus den drei Werten N_1 , N_2 und S liefert die Formel (1) dann unmittelbar die noch fehlende Substanzmenge in Gramm des ohne irgend welche Vorbereitung verwendeten Präparates. Natürlich muß der nach der Urtitration in der Bürette verbliebene Lösungsrest wieder zur Hauptlösung zurückgegeben werden.

Anwendungsbeispiel.

In einer 10-l-Standflasche, wie oben beschrieben, sollten rd. 8 l genau $n/10\text{-KMnO}_4$ -Lösung hergestellt werden. Da theoretisch $8 \cdot 1605 = 25,11 \text{ g KMnO}_4$ nötig sind, wurden 25,11 g eines gewöhnlichen $\sim 99\%$ igen Präparates auf einige Milligramm genau abgewogen. Mit dieser den üblichen Regeln erhaltenen Lösung wurden 0,2688 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ als Urtitersubstanz titriert und statt der für eine genaue $n/10\text{-KMnO}_4$ -Lösung theoretisch nötigen Menge von $40,05 \text{ cm}^3$ (= N_1) $40,61 \text{ cm}^3$ (= N_2) verbraucht. Bei der Titration gingen verloren $40,61 - 0,00816 = 0,1286 \text{ g KMnO}_4$ d. h. genügend genau 0,18 g. Der

Wert S ergibt sich also zu $25,11 - 0,18 = 24,93$. Demnach sind der Gesamtlösung noch hinzuzufügen $z = \frac{40,61 - 40,05}{40,05} \cdot 24,93 = 0,8498 \text{ g}$ des verwendeten Kaliumpermanganats. — Eine erneute Titration von 0,2709 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit der korrigierten Lösung ergab $40,44 \text{ cm}^3$ anstatt der theoretischen $40,43 \text{ cm}^3$.

Das eingangs aufgestellte ideale Ziel ist somit praktisch restlos verwirklicht.

Es wurde bereits erwähnt, daß die nach Formel (1) berechnete Zusatzmenge Titersubstanz z einer Korrektur bedarf, wenn sich durch ihre Zugabe das Volumen der einzustellenden Lösung ändert, wie es z. B. der Fall ist, wenn die Titersubstanz in Form einer Lösung vorliegt, etwa als konz. Salzsäure oder konz. Natronlauge usw. Ist deren Dichte = ρ , so erfährt die einzustellende Lösung durch den Zusatz z die Volumenvergrößerung $z/\rho \text{ cm}^3$ (etwaige Kontraktion beim Mischen kann als Volumänderung zweiter Ordnung außer Betracht bleiben). Für das Volumen z/ρ muß also eine weitere Menge Titersubstanz x hinzugefügt werden, die sich leicht folgendermaßen berechnet: Bezeichnet a die Gewichtsmenge reiner wirksamen Stoffes (z. B. HCl), die in 100 cm³ der gewünschten Lösung enthalten ist, so gilt die Proportion $x : z/\rho = a : 100$ und damit $x = z/\rho \cdot a/100$. Ist die Titersubstanz aber nicht 100%ig, sondern wie im Falle konz. Lösungen $P\%$ ig, so ist noch mit $100/P$ zu multiplizieren, so daß folgt

$$x = \frac{z}{\rho} \cdot \frac{a}{P} = z \frac{a}{\rho P} \text{ Gramm.}$$

Da nun diese Menge x ebenfalls noch ein nicht zu vernachlässigen Volumen besitzt, so ist hierfür wiederum die entsprechende zusätzliche Menge Titersubstanz x' notwendig, die sich analog aus x berechnet zu

$$x' = \frac{x}{\rho} \cdot \frac{a}{P} = \frac{\frac{z}{\rho} \cdot \frac{a}{P}}{\rho} \cdot \frac{a}{P} = z \left(\frac{a}{\rho P} \right)^2$$

Mit diesem Glied kann die Reihe abgebrochen werden, da die weiteren keine praktische Bedeutung mehr besitzen. Die korrigierte, der einzustellenden Lösung hinzuzufügende Menge Titersubstanz (konz. Lösung) ergibt sich demnach insgesamt zu

$$z = z + z \frac{a}{\rho P} + z \left(\frac{a}{\rho P} \right)^2 \\ = z \left[1 + \frac{a}{\rho P} + \left(\frac{a}{\rho P} \right)^2 \right]$$

woraus schließlich durch Einsetzen des Wertes z folgt

$$z = \frac{N_2 - N_1}{N_1} S \left[1 + \frac{a}{\rho P} + \left(\frac{a}{\rho P} \right)^2 \right] \text{ Gramm} \quad (1a)$$

(Auf feste Titersubstanzen darf diese Formel nicht angewandt werden, da bei diesen eine ihrem Eigenvolumen entsprechende Vergrößerung des Lösungsvolumens nicht eintritt!). Ein praktisches Beispiel anzuführen erübrigt sich hier, da die rechnerische Erweiterung der Formel (1) keine Änderung der Arbeitsweise bedingt. Es sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß die restlose Überführung der Zusatzmenge Z in die Hauptlösung natürlich nicht durch Nachspülen mit Wasser, sondern nur mit der Lösung selbst geschehen darf. (Das gleiche gilt für feste, z. B. feuchte, Titersubstanzen.)

Da bei der Ableitung der Berechnungsformel (1) keinerlei einschränkende Voraussetzungen gemacht wurden, ist die Annahme begründet, daß sie für alle praktisch vorkommenden Möglichkeiten Gültigkeit besitzen wird. Zunächst zeigt ein Blick, daß die Formel dem Zufall, die einzustellende Lösung besaße bereits genau die gewünschte Normalität, gerecht wird. Denn hierfür wird $N_1 = N_2$ und damit die zuzufügende Stoffmenge = Null. Für den dritten Fall schließlich, daß die Lösung von vornherein stark ist, die bei der Titration einer Urtitersubstanz gefundene Anzahl cm^3 N_2 also kleiner als die theoretische N_1 , ergibt die Formel negative Werte für die zuzufügende Substanzmenge ($-z$); das bedeutet praktisch nichts anderes, als daß diese Mengen der Lösung nicht hinzugefügt werden müssen, sondern bereits als Überschuß darin vorhanden sind. In solchen Fällen besteht die notwendige Korrektur der Lösung einfach darin, daß man das diesem Überschuß entsprechende kleine Volumen Lösungsmittel (meistens Wasser) berechnet und hinzufügt, das sich wegen seiner geringen Größe leicht genau abmessen läßt.

Diese Berechnung läßt sich mit Hilfe der Formel (1) leicht allgemeingültig und so formulieren, daß sich die gesuchte Wassermenge w in cm^3 unmittelbar ergibt. Angenommen zunächst, es läge eine reine Titersubstanz vor. Bezeichnet man dann mit a

die in 100 cm^3 der gewünschten Lösung enthaltene Menge Titorsubstanz, so ergibt sich nach der Proportion

$$w : - z = 100 : a$$

$$w = - \frac{N_2 - N_1}{N_1} S \frac{100}{a}$$

$$= \frac{N_1 - N_2}{N_1} S \frac{100}{a}.$$

Ist die Titorsubstanz aber, wie im allg. nicht 100%ig sondern P%ig, so ist noch mit P/100 zu multiplizieren, und es folgt

$$w = \frac{N_1 - N_2}{N_1} S \frac{P}{a}. \quad (2)$$

Diese Berechnungsformel gilt natürlich, wie kaum betont zu werden braucht, für alle Arten von Titorsubstanzen, gleichgültig ob diese in fester (u. U. auch gasförmiger) oder gelöster Form zur Anwendung kamen. Für letztere hat Formel (2) und die ihr entsprechende Arbeitsweise den Vorteil gegenüber (1a), daß man die Dichte ρ der Lösungen nicht zu kennen braucht und weniger Rechenarbeit auszuführen hat. Zu beiden Formeln sei noch bemerkt, daß nur bei besonders hohen Genauigkeitsansprüchen der %-Gehalt der Titorsubstanz an wirksamen Stoff und die Dichte genau bekannt sein müssen, für mittlere Ansprüche reicht ihre angehöerte Bestimmung aus. — Für die Anwendung der Formel (2) setzt man die Rohlösung also etwas stärker an als die gewünschte genaue. Einzelheiten dieser Arbeitsweise zeigt das folgende Beispiel der Herstellung von wieder ~ 81 einer genauen $n/2$ -Salzsäure unter sonst gleichen Umständen wie beim ersten Beispiel.

Abgewogen wurden $587,7 \text{ g}$ Salzsäure von 25,1%, statt der theoretisch nötigen Menge von $581,1 \text{ g}$. Die Titration von $1,060 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ als Urtitorsubstanz ergab $39,44 \text{ cm}^3$ anstatt $40,00 \text{ cm}^3$ (letztere entsprechend $2,9 \text{ g}$ Salzsäure von 25,1%). In der Lösung waren demnach verblieben $S = 584,8 \text{ g}$ Salzsäure von 25,1%. Da der Wert a hier gleich $1,828$ (g HCl) ist, so berechnet sich die zuzusetzende Wassermenge nach Formel (2) zu

$$w = \frac{40,00 - 39,44}{40,0} \cdot 584,8 \frac{25,1}{1,828} = 112,7 \text{ cm}^3$$

Nach Zusatz dieser Menge ergab eine Kontrolltitration von $1,060 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ $40,01 \text{ cm}^3$ der eingestellten Säure anstatt der theoretisch nötigen $40,00 \text{ cm}^3$!

Gegenüber der bisherigen Arbeitsweise bringt das Präzisionsverfahren nach dem Vorangegangenen folgenden weiteren praktischen Vorteil: Während man bei jener durchweg von etwas zu starken Rohlösungen auszugehen sucht, ist es für das neue Verfahren gleichgültig, ob die Rohlösung stärker oder schwächer als die gewünschte ist. Im ersten Falle werden die Rohlösungen einheitlich nach Formel (2) korrigiert, welche die nötige zusätzliche Menge Lösungsmittel ergibt. Im zweiten Fall kommt Formel (1a) oder (1) zur Berechnung der fehlenden Mengen Titorsubstanz zur Anwendung, je nachdem, ob bei deren Zusatz das Volumen der einzustellenden Lösung zunimmt oder nicht. Damit werden Erleichterungen sowohl in rechnerischer als auch in praktischer Hinsicht erreicht.

Häufig ergibt die so einfach und schnell auszuführende Präzisionsmethode Titrierlösungen von praktisch absoluter Genauigkeit, d. h. Lösungen, die bei der Kontrolltitration keinen Unterschied mehr zwischen den berechneten und gefundenen Titrationswerten erkennen lassen.

Genau wie es hier vorwiegend für streng „systematische“ Titrierlösungen beschrieben wurde, läßt sich das Verfahren auch für die Herstellung aller sonstigen Lösungen von beliebigem gewünschten Titer oder anderweitig definiertem Gehalt benutzen. An Stelle des systematischen theoretischen Volumens N_1 tritt dann lediglich das mit dem besonderen Titer T der Lösung für die in Frage kommende Urtitorsubstanz zu berechnende theoretische Volumen N'_1 . — Unter „Titer“ soll hier die 1 cm^3 der fraglichen Lösung entsprechende, also z. B. von ihm angezeigte oder in ihm enthaltene Gewichtsmenge (Gramm) einer Substanz verstanden werden. —

Bezeichnet e die zu titrierende Einwaage der Urtitorsubstanz, so ergibt sich $N'_1 = e/T \text{ cm}^3$. Für eine KMnO_4 -Lösung z. B., von welcher 1 cm^3 $0,005 \text{ g}$ Fe anzeigen soll, wäre der $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Titer $= 0,005 \cdot 67,00/55,84 = 0,005999 \text{ g/cm}^3$, der KMnO_4 -Titer $= 0,005 \cdot 31,605/55,84 = 0,002830 \text{ g/cm}^3$. Zur Herstellung einer solchen Lösung wären also je Liter etwa $2,83 \text{ g}$ KMnO_4 zu lösen. Hat man nun für die Urtitration z. B. $0,2356 \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($= e$) eingewogen, so ergibt sich hierfür der theoretische Wert $N'_1 = 0,2356/0,005999 = 39,27 \text{ cm}^3$, der neben den notwendigen anderen Werten (N_1 , S usw.) in die in Frage kommende der beiden Berechnungsformeln (1) oder (2) einzusetzen ist.

In Fällen, wo geeignete Urtitorsubstanzen fehlen, können an deren Stelle auch Titrierlösungen genau bekannten Titers treten.

Beispiel: Es solle eine Lösung mit genau $5,00 \text{ g KOH}/100 \text{ cm}^3$ hergestellt werden (von etwaigem geringen Carbonat-Gehalt sei hier abgesehen). KOH-Titer $= 0,050 \text{ g/cm}^3$, HCl-Titer $= 0,050 \cdot 36,465/56,104 = 0,03250 \text{ g/cm}^3 \cdot 40,00 \text{ cm}^3$ n-HCl als Urlösung, entsprechend $40,00 \cdot 0,03250 = 1,4586 \text{ g HCl}$ ($= e$), verbrauchten bei der Titration mit der rohen KOH-Lösung $45,32 \text{ cm}^3$ ($= N_2$). Der theoretische Wert für die genau eingestellte Lösung wäre $N'_1 = 1,4586/0,03250 = 44,88 \text{ cm}^3$. Mit diesen beiden Werten (neben S) erfolgt die Korrekturrechnung nach Formel (1).

Für die Praxis wichtig wegen Ersparnis an Zeit und Handgriffen ist die Arbeitsweise, daß man umgekehrt eine abpipettierte Probe der einzustellenden Lösung mit einer bekannten Normallösung titriert. Das Berechnungsverfahren erfährt dadurch keine grundsätzliche Änderung: Aus den verbrauchten Kubikzentimetern der bekannten Normallösung (der „Urtitorsubstanz“) berechnet man die ihnen theoretisch entsprechende Anzahl Kubikzentimeter der gewünschten Lösung, die den Wert N_1 darstellt. Die für die Titration abgemessene Menge der einzustellenden Rohlösung bedeutet das von dieser wirklich verbrauchte Volumen, also den Wert N_2 .

Als Beispiel für diese bei nicht höchsten Genauigkeitsansprüchen weitgehend anwendbare Arbeitsweise diene die Herstellung von rd. $8,15 \text{ l}$ Schwefelsäure mit genau $5,00 \text{ g H}_2\text{SO}_4/100 \text{ cm}^3$.

Eingewogen wurden $E = 438,2 \text{ g}$ konz. Schwefelsäure von $P = 94,74\%$ H_2SO_4 (theoret. $430,1 \text{ g}$ für $8,15 \text{ l}$). 10 cm^3 ($= N_1$) der Rohlösung abpipettiert und mit $n/4$ -Natronlauge titriert $41,13 \text{ cm}^3$ von dieser, entsprechend $0,4114 \text{ g NaOH}$. Von den gewünschten Schwefelsäure-Lösung wären theoretisch für diese $0,4114 \text{ NaOH}$ (da ihr NaOH-Titer $= 0,050 \cdot 40,005/49,04 = 0,04079 \text{ g/cm}^3$ ist) $0,4114/0,04079 = 10,086 \text{ cm}^3$ ($= N_1$) nötig gewesen. Hieran waren für die Titration $0,53 \text{ g}$ Schwefelsäure von $94,74\%$ entnommen worden, so daß der Wert S zu $438,2 - 0,5 = 432,7$ folgt. Da nun $N_1 < N_2$, war die Rohlösung etwas zu stark, und die zuzufügende Korrekturmenge Wasser berechnet sich nach Formel (2) zu

$$w = \frac{10,086 - 10,00}{10,086} 432,7 \frac{94,74}{5,00} = 69,9 \text{ cm}^3.$$

Nach Hinzufügen dieser Wassermenge zur Rohlösung ergab die Kontrolltitration von 10 cm^3 eingestellter Lösung einen Verbrauch von $40,78 \text{ cm}^3$ $n/4$ -Natronlauge, was genau dem theoretischen Wert entspricht.

Das hier Gesagte gilt natürlich unverändert auch für systematische Titrierlösungen, bei denen sich jedoch die Berechnung von N_1 bequemer gestaltet, wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht.

Nur kurz erwähnt sei, daß sich für die hergebrachte Art der Einstellung genauer Normallösungen, d. h. also unter Beziehung der Rechnung auf das Gesamtvolumen V der Lösung Formeln für den Wasser- bzw. Substanzzusatz entwickeln lassen, die den hier mitgeteilten völlig analog, aber gewissermaßen reziprok sind. Sie haben besondere Bedeutung für die häufig sich ergebende Notwendigkeit der Kontrolle und Korrektur vorrätig gehaltener, mit der Aufbewahrungszeit meist veränderlicher Lösungen, bei denen die im vorhandenen Volumen gelösten Mengen Titorsubstanz (S) unbekannt sind. Auf Einzelheiten hierüber wird demnächst an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Präzisionsverfahren zur Herstellung von maßanalytischen und anderen Lösungen genau vorausbestimmten Gehaltes begründet, bei welchem abweichend von der bisherigen Arbeitsweise u. a. nicht das Volumen der einzustellenden Lösung sondern die darin gelöste Menge Titorsubstanz für die Berechnung der Korrekturmengen an Lösungsmittel oder Titorsubstanz zu Grunde gelegt wird.

2. Das neue Verfahren macht von der Verwendung geeichter Behälter unabhängig und erlaubt ohne Kenntnis des Volumens der einzustellenden Lösung beliebig große Mengen davon herzustellen, was für technische Zwecke von besonderem Wert ist.

3. Für die Korrekturberechnungen werden drei einfache allgemeingültige Formeln mitgeteilt, die Anwendung finden, je nachdem die zunächst hergestellte Rohlösung schwächer oder stärker als die gewünschte genaue Lösung ist.

4. Das neue Verfahren stellt die Herstellung von maßanalytischen und anderen Lösungen bestimmten Gehaltes auf allgemeingültige genaue Grundlagen. Es erlaubt eine einfachere und genauere Arbeit als das bisher übliche und erhöht hiermit die analytische Sicherheit.

Eingeg. 10. Januar 1944. [A. 22.]