

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1899

Allgemeiner Theil

[urn:nbn:at:at-ubi:2-6875](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-6875)

Allgemeiner Theil.

Von

Prof. Dr. Georg Lunge
in Zürich.

Einleitung.

Die technisch-chemische Analyse ist bis zu einem gewissen Grade jedenfalls so alt, wie die chemische Technologie überhaupt und umfasste stets einerseits viele Operationen, die aus der allgemeinen chemischen Analyse, wie sie für wissenschaftliche Zwecke sich ausbildete, herübergenommen wurden, andererseits aber auch gewisse praktische Proben, die grossentheils durch Zufall oder als Nachahmung von Fabrikationsprocessen im kleinen Maassstabe in den mit der Chemie zusammenhängenden Gewerben aufkamen. Aber auch ganze Klassen von Operationen, die heutzutage in der allgemeinen analytischen Chemie einen breiten Raum einnehmen, sind ursprünglich nur als „technische“ Methoden erfunden und anerkannt worden. In erster Linie gilt dies von der Maassanalyse, die allerdings schon im Beginn dieses Jahrhunderts durch Descroizilles (1806) und Vauquelin begründet worden war, aber damals nur für die Kontrolle und Werthbestimmung von technischen Objekten (Säuren und Alkalien) diente. Auch Gay-Lussac knüpfte noch hieran an; seine Methoden für Chlorimetrie (1824), Alkalimetrie (1828), Silberbestimmung (1832), sowie die Einführung der Permanganatmethode für Bestimmung des Eisens durch Margueritte (1846) gingen durchaus aus Bedürfnissen der Technik hervor und wurden zunächst nur in dieser angewendet.

Bis zur Mitte dieses Jahrhunderts, vielerorts noch über diese hinaus, blieben die „Titrimethoden“ von den Lehrern der Chemie an den Hochschul-Laboratorien in ihrem Lehrplane unberücksichtigt, weil man auf sie mit einiger Geringschätzung als „technische“ Methoden herabsah, deren Verfolgung der den Studirenden beizubringenden wissenschaftlichen Genauigkeit nur schaden könne. Dieser Standpunkt liess sich freilich nicht mehr festhalten, nachdem Bunsen's Abhandlung über die volumetrische Analyse mittels Jodlösung (1853) gezeigt hatte, dass man hiermit eine die meisten Gewichtsanalysen übertreffende Genauig-

keit erlangen könne, und nachdem andere Forscher, in erster Linie Friedrich Mohr (seit 1855), das Gebiet der volumetrischen Analyse in ungeahnter Weise erweitert hatten.

Bis dahin besass man nur Leitfäden und Lehrbücher der analytischen Chemie überhaupt, die aber nur die Mineralanalyse auf gewichtsanalytischem Wege und die organische Elementaranalyse umfassten, allenfalls schon mit Beiziehung einiger maassanalytischer Methoden. Die Methoden für Untersuchung der Produkte der chemischen Industrie und der sich an diese anschliessenden Gewerbe waren, soweit überhaupt veröffentlicht, in allen möglichen Büchern und Zeitschriften zerstreut und mussten von den dabei Interessirten mit grosser Mühe, natürlich auch immer nur mit sehr ungenügendem Erfolge, zusammen-gesucht werden.

Es wurde daher allgemein mit grossem Danke begrüsst, als Bolley im Jahre 1853 sein Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen veröffentlichte, das schon im ersten Jahre fast vollständig vergriffen war, aber erst 1861 in zweiter Auflage erschien. In dieser finden wir von 475 Seiten etwa die Hälfte durch einen kurzen Abriss der allgemeinen analytischen Operationen, Methoden und Apparate, sowie der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse eingenommen, wie sie in jedem Werke über analytische Chemie zu finden war; die zweite etwas grössere Hälfte behandelt Schiesspulver, Bleichmittel, Ackererde, Farbmaterialeien, Brennmaterialeien, Fette, Oele, Beleuchtungsmittel, Seife, Bier, Wein, Zucker, Stärke, Milch, Thee, Kaffee etc., Spinnfasern, Gerbmaterialeien, Düngemittel, aräometrische Bestimmungsmethoden etc.

Für die damalige Zeit war das Werk Bolley's, trotz seines bescheidenen Umfanges, in der That ungemein wichtig, so unzureichend es auch nach unseren heutigen Begriffen erscheinen muss. Aber es hatte doch die Bahn eröffnet und hatte einen Grundsatz eingeführt, dem wir auch noch heute Rechnung tragen müssen und dem Bolley folgenden Ausdruck giebt (in der Vorrede zur 2. Auflage seines Werkes):

„... dagegen durfte kein, wenn auch noch so empirischer, jeder wissenschaftlichen Begründbarkeit entbehrender Kunstgriff verschmäht werden, der nach zuverlässigen Mittheilungen oder eigener Erfahrung etwas Charakteristisches bietet. Ja es liegt in der Natur der Sache, und ich denke darum nicht es entschuldigen zu müssen, dass zuweilen selbst solche Prüfungsmittel aufgenommen sind, die viel Unsicheres an sich tragen. Der Vorwurf ist mir nicht unbekannt — ich halte ihn aber für völlig leer —, dass mit dem Propagiren solcher Aushülfsmittel der Wissenschaft Eintrag geschehe. Diese lässt sich im Aufsuchen rationellerer oder präciserer gewiss nicht irremachen, während alle Chemiker, die es nicht abweisen können, sich mit Untersuchung von Handelswaren oder

Gewerbsprodukten zu befassen, jeden auch nur vorläufigen Anhaltspunkt in sehr vielen Fällen willkommen heissen müssen.“

Hier ist es also schon deutlich ausgesprochen, dass man in der „technischen Analyse“ auch solche Methoden anwenden dürfe und anwenden müsse, die vor einem rein wissenschaftlichen Forum nicht Stich halten, aber nur als Nothbehelf, also nur so lange, als sie nicht durch bessere, auf rationeller Basis ruhende ersetzt sind, und es ist kaum nöthig zu sagen, dass das Bestreben aller Betheiligten stets dahin gehen muss, das letztere Ziel zu erreichen, worin ja auch in dem seit Bolley's erster Auflage verflossenen halben Jahrhundert sehr viel geleistet worden ist. Aber auch heut und in aller absehbaren Zukunft werden für technische Zwecke doch immer sehr zahlreiche Methoden im Gebrauch sein, die in den Lehrbüchern der wissenschaftlichen chemischen Analyse und in den Universitäts-Laboratorien keine Stelle finden und auch nicht finden sollen. Die technischen Untersuchungsmethoden haben sich eben, entsprechend der auf allen Gebieten der Wissenschaft unvermeidlichen Specialisirung, für sich und nach ihrer eigenen Richtung entwickelt und fügen sich meist nicht ein in den Lehrplan, wie er für den analytisch-chemischen Unterricht der Hochschul-Laboratorien durch lange Erfahrung fast überall ziemlich gleichförmig festgestellt worden ist. Dies gilt in noch höherem Grade von der Untersuchung organischer als von derjenigen anorganischer technischer Produkte und Processe. Rein empirische Proben sind hierbei häufig ganz unvermeidlich; aber auch viele, an sich durchaus wissenschaftlich begründete Methoden werden hier angewendet, die keinen Platz in dem gewöhnlichen Lehrgang der chemischen Analyse finden. Alles das kann nur an den technischen Hochschulen in späteren Semestern als „technische Analyse“ berücksichtigt werden.

Besondere Erwähnung muss auch noch das Bedürfniss der Praxis finden, den Betrieb der Fabrikationen durch chemische Analyse zu kontrolliren und zu reguliren. Hierbei kommt es in den meisten Fällen ganz und gar nicht auf wissenschaftliche Genauigkeit an; wenn man eine solche überhaupt erreichen könnte, so würde dies für die Betriebskontrolle keinen grösseren Werth als eine annähernde Bestimmung haben. Unendlich wichtiger ist es im Gegentheil, das Ergebniss der Kontrolbestimmung so rasch als möglich zu besitzen, damit man den Betrieb danach einrichten könne. In solchen, in der Technik ungemein häufig vorkommenden Fällen sind analytische Methoden, welche zu langsam zum Ziele führen, ganz ausgeschlossen; wenn man auch (was ja praktisch nicht angeht) eine ganze Schaar von hoch wissenschaftlich gebildeten Analytikern an die Arbeit stellte, so würden deren Berichte post festum kommen und völlig werthlos sein, während einfache, durch einen Empiriker („Titrirungen“) schnell auszuführende Proben dem Betriebsleiter alle wünschens-

werthe Auskunft geben. Meist ist hier eine grosse Genauigkeit weder erreichbar noch erforderlich; doch giebt es Fälle, wo auch hier, bei äusserster Schnelligkeit der Ausführung, ein Grad von Genauigkeit eingehalten werden muss und von den ausschliesslich damit beschäftigten Empirikern wirklich erreicht wird, der selbst dem in aller Musse im Laboratorium arbeitenden, wissenschaftlich gebildeten Chemiker imponirt. Das kommt z. B. im Eisenhüttenbetrieb vor, und die heut zu Tage in dieser Riesenindustrie erreichte Sicherheit in der Qualität des Produktes ist zum grossen Theile auf die Ausbildung von „technischen“ Analysen-Methoden zurückzuführen, welche äusserste Schnelligkeit mit staunenswerther Genauigkeit verbinden.

Beim Einkauf der Rohmaterialien und Verkauf der Fabrikate kann man meist dem Chemiker längere (doch kaum je beliebig lange) Zeit zur Analyse gestatten. Auch hier bringt es die Natur des Gegenstandes häufig mit sich, dass man empirische, mehr oder weniger rohe Methoden anwenden muss; aber wo es irgend angeht, wird man für obige Zwecke nach besseren Methoden arbeiten, und oft genug wird hier von dem Fabrik-Chemiker eine Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmungen verlangt, die man in rein wissenschaftlichen Laboratorien schon als eine sehr schöne Leistung anerkennen müsste, die der Fabrikchemiker erst durch lange Uebung erlangen kann und die so mancher Assistent oder auch Professor nicht ohne weiteres erreicht!

Die technisch-chemischen Untersuchungsmethoden umfassen nach obigen Ausführungen folgende Klassen von Arbeiten:

1. **Untersuchung von Rohmaterialien der Fabrikation**, wobei häufig ganz genaue chemisch-analytische Methoden zur Anwendung kommen, in anderen Fällen aber rohere Proben theils genügen können, theils mangels besserer Methoden genügen müssen und oft auch eine physikalische, mikroskopische oder anderweitige äusserliche Untersuchung anzustellen ist.

2. **Kontrolle des Betriebs** durch chemische Analyse, ebenfalls oft unter Hineinbeziehung nicht eigentlich chemischer Methoden (der specifischen Gewichte, Druckverhältnisse u. s. w.). Hier kommen meist möglichst schnell ausführbare und mithin oft weniger genaue Methoden zur Anwendung.

3. **Untersuchung der Endprodukte**, die namentlich da, wo eine Garantie dafür geleistet werden muss, zuweilen nach ganz genauen Methoden ausgeführt werden muss, oft aber sich nur mit äusserlich leicht wahrnehmbaren Kennzeichen begnügt.

In allen drei Klassen können ganz verschiedene Arten von Untersuchungen erforderlich sein, nämlich:

a) **Qualitative Untersuchung**, meist nur auf die Nachweisung irgend einer Verunreinigung gerichtet.

b) Quantitative Bestimmung nur eines Hauptbestandtheiles, welcher den Gegenstand einer Garantie beim Ein- und Verkauf, oder den leitenden Punkt im Betriebe betrifft.

c) Quantitative Bestimmung von Nebenbestandtheilen, wobei auch wieder ganz verschiedene Gesichtspunkte auftreten, nämlich:

α) Nebenbestandtheile, welche als nützlich Gegenstand einer Garantie bilden, wie Kohlenstoffgehalt im Stahl.

β) Nebenbestandtheile, welche als schädliche Verunreinigungen nicht über ein gewisses Maximum hinausgehen sollen, z. B. Phosphor im Stahl, Chloride im Kalisalpeter.

γ) Nebenbestandtheile, deren Bestimmung zur indirekten Ermittlung des Gehaltes an dem Hauptbestandtheile dienen soll, wie bei der Untersuchung des Chilisalpeters.

d) Quantitative Bestimmung mehrerer Bestandtheile, gewöhnlich als Vereinigung der beiden Klassen b und c, d. h. Bestimmung des Hauptbestandtheiles und daneben noch einer oder mehrerer wichtiger Verunreinigungen, z. B. bei der Analyse der schwefelsauren Thonerde die Bestimmung von Thonerde, Eisen und freier Säure, bei der Untersuchung von Eisenerzen Bestimmung des Eisens, Schwefels und Phosphors.

e) Untersuchung gewisser durch das Objekt auszuübender Wirkungen, sei es quantitativ oder auch nur qualitativ, z. B. das Färbevermögen von Farbstoffen, die Zähigkeit von Schmierölen, der Entflammungspunkt von Petroleum.

f) Untersuchung auf gewisse, vom Handel geforderte äussere Eigenschaften: Farbe, Glanz, Dichte, Festigkeit u. s. w.

g) Vollständige chemische Analyse nach allen Richtungen; wird für technische Zwecke nur ganz ausnahmsweise erfordert, kann aber doch, z. B. bei neuen Vorkommen von Erzen u. dergl., in Frage kommen.

Alle diese verschiedenen Klassen von Untersuchungen sind im vorliegenden Werke vertreten und finden sich je nach den Umständen des Falles bei den einzelnen Industrien, nach welchen der Stoff vertheilt ist. Dabei wird eine allgemeine Kenntniss chemisch-analytischer Operationen und im Besonderen der Mineralanalyse und der organischen Elementaranalyse vorausgesetzt, wie sie durch mehrjähriges Studium an einem Hochschul-Laboratorium oder Instituten mit ähnlichen Zielen erworben wird. Immerhin werden aber an den betreffenden Stellen alle die besonderen Apparate und Ausführungsvorschriften beschrieben, wie sie im Einzelfalle zur Erzielung eines für technische Zwecke brauchbaren Resultates erfordert oder nützlich sind, auch da, wo sonst allgemein bekannte Methoden in Anwendung kommen. Natürlich nehmen aber die speciell für die Technik ausgearbeiteten und in den wissenschaftlichen

Laboratorien wenig oder gar nicht geübten Methoden den breitesten Raum ein.

Im allgemeinen Theile beschreiben wir nur solche Operationen und Apparate, welche nicht nur für irgend welche ganz specielle Methoden (bei denen sie ja doch aufgeführt werden müssen), sondern in allgemeinerer Weise und für verschiedenartige Zwecke angewendet werden, mit Fortlassung des jedem Chemiker von seiner Lehrzeit her Bekannten und unter Hervorhebung desjenigen, was in technischen Laboratorien zur Erleichterung der Arbeit von Nutzen ist.

Allgemeine Operationen.

I. Die Probenahme.

Schon hier begegnen wir einer Schwierigkeit, die für den rein wissenschaftlichen Analytiker so gut wie gar nicht besteht und deren Vorhandensein von ihm häufig nicht genügend gewürdigt wird; vielleicht noch häufiger aber ist der nicht wissenschaftlich gebildete Techniker damit gar nicht bekannt, und entstehen dann schwere Irrthümer und grosse Verluste. Dies bezieht sich natürlich auf die Herstellung einer die Beschaffenheit des zu untersuchenden Materiales wirklich repräsentirenden Durchschnittsprobe. Es kommt z. B. vor, dass ein Unternehmer dem Professor an irgend einer Lehranstalt ein Stück Mergel aus einem Steinbruch bringt und wissen will, ob sich dieser Mergel zum Brennen auf Cement eignen wird, dass von diesem Stück eine genaue Analyse gemacht und daraus ein Schluss auf die Brauchbarkeit des ganzen Steinbruchmateriales zur Cementfabrikation gezogen wird! Bei einem alten griechischen Schriftsteller wird gespottet über einen Mann, der sein Haus verkaufen wollte und zur Information für etwaige Käufer einen Ziegel als Probe auf den Markt brachte; dies ist zwar drastischer, aber kaum verkehrter als die oben (aus der Erfahrung) angeführte und in recht vielen ähnlichen Fällen auftretende Verkehrtheit.

Selbst da, wo die Sache viel leichter ist oder doch zu sein scheint, wird oft auch von den Nächstbetheiligten die Schwierigkeit der Ziehung einer wirklichen Durchschnittsprobe nicht genügend gewürdigt. Wie leicht wird z. B. bei der Probenahme von Steinkohlen ein erheblicher Fehler begangen, indem ein grösseres Stück Schwefelkies mit in das Muster gelangt — oder auch in umgekehrter Richtung! Aber selbst beim Probe-

ziehen von pulverigen Materialien können noch grobe Irrthümer oder auch absichtliche Täuschungen vorkommen, wenn nicht in ganz richtiger Weise verfahren wird.

Weitaus am schwierigsten ist die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe bei grobstückigem Materiale, erheblich leichter bei feinerem Korn, noch leichter bei pulverigem Materiale, am leichtesten im Allgemeinen bei Flüssigkeiten, schwieriger wieder bei Gasen. Besondere Schwierigkeiten treten auf, wo die Berührung mit der Luft während der Probenziehung und Zerkleinerung des Musters die Beschaffenheit desselben durch Verdunstung, Wasseranziehung, Oxydation u. s. w. verändern kann. Hier sind dann ganz specielle Vorsichtsmaassregeln nöthig, die an den betreffenden Stellen näher angeführt sind.

Es ist unnöthig zu sagen, dass die genaueste Analyse werthlos ist und dass unendliche Irrthümer und Streitigkeiten entstehen müssen, wenn bei der Probenahme gefehlt worden ist; hierauf muss also unbedingt ebensoviel Sorgfalt wie auf die analytische Arbeit im Laboratorium verwendet werden.

Am schwierigsten ist, wie bemerkt, die Probenahme bei stückigem Material und ganz besonders da, wo der werthvolle Bestandtheil nur in kleiner Menge und in sehr ungleicher Vertheilung darin vorkommt, wie z. B. bei Edelmetallerzen, oder da, wo gewisse, sehr schädliche Verunreinigungen in ebenso ungleicher Vertheilung darin enthalten sind. Die hieraus entspringenden Unannehmlichkeiten haben wohl zuerst dahin geführt, dass man erstens für die Probenziehung ganz bestimmte Regeln aufgestellt hat, und dass sich zweitens der Gebrauch eingebürgert hat, in wichtigeren Fällen die Operation der Entnahme der Proben, die Zerkleinerung derselben und die Reduktion auf die dem Chemiker einzuhändigende Substanz kontradiktorisch in Gegenwart von Vertretern beider Parteien oder aber eines von ihnen bestimmten Unparteiischen vorzunehmen. Meist werden mit dem schliesslich erhaltenen Durchschnittsmuster mehrere Flaschen gleichzeitig gefüllt und mit dem Siegel beider Parteien verschlossen.

Die folgenden Vorschriften, können natürlich nicht beanspruchen, die schwierige, hier vorliegende Aufgabe in absolut richtiger Weise zu lösen; sie können nur eine Annäherung daran darstellen, thun dies aber wohl in mindestens ebenso guter Weise, wie jede andere irgendwo übliche Weise. Im Wesentlichen beruhen sie auf den in des Verfassers „Taschenbuch für die Sodafabrikation“ etc., 2. Aufl., S. 238 ff. enthaltenen Vorschriften, die unter Mitwirkung einer Anzahl erfahrener Fabrikanten entstanden sind, doch sind sie nicht nur ausführlicher, sondern auch durch anderweitige Erfahrungen ergänzt.

In vielen Fällen, namentlich in den organischen chemischen In-

dustrien, aber auch z. B. bei kaustischer Soda, rauchender Schwefelsäure etc. müssen in Folge der eigenthümlichen Beschaffenheit der betreffenden Substanzen die Proben in ganz bestimmter, nur für den betreffenden Fall giltiger Art gezogen werden. Hierüber findet sich das Nöthige nicht in diesem allgemeinen Theile, sondern bei den einzelnen Abschnitten.

A. Grobstückige Materialien.

Hierher gehören Kohlen, Erze für den Hüttenbetrieb, Schwefelkies, Braunstein u. s. w., die meist in ganzen Schiffsladungen, Kanalbooten oder Eisenbahnwagen abgehen und ankommen. Die kontradiktorische Probenziehung erfolgt bei Wassertransport in der Regel im Ankunftshafen, bei der Ueberladung auf Eisenbahnwagen oder, falls die Fabrik oder Hütte das Gut an ihrem eigenen Landungsplatz empfängt, auf diesem bei der Entladung in Rollwagen oder andere Transportgefässe. In anderen Fällen muss man die Probenahme bei der Ankunft des Eisenbahnzuges in der Fabrik vornehmen, ehe oder während das Material ausgeladen wird. In allen diesen Fällen wird die Probenahme zweckmässig mit dem Verwiegen verbunden. Die Probenziehung aus einem schon ausgeladenen grossen Haufen von stückigem Material ist immer eine sehr unsichere Sache und sollte möglichst vermieden werden. Abgesehen von den allgemeinen, auch bei den oben erwähnten Arten der Probenziehung unvermeidlich auftretenden Schwierigkeiten kommen im letzteren Falle noch zwei neue hinzu: erstens die Veränderung des Wassergehaltes durch Verdunstung, Einregnen, Senkung des Wassers nach unten u. s. w., zweitens das Verrollen der gröberen Stücke, welches die Masse noch ungleichartiger als sonst macht.

Man muss von Materialien der hier in Frage stehenden Art um so grössere Proben entnehmen, je grösser und ungleichmässiger die Stücke sind. Vor Allem muss darauf gesehen werden, dass das Verhältniss zwischen den stückigen Theilen und dem fast nie fehlenden feineren Pulver in der zunächst zu erhebenden grossen Probe so gut wie irgend möglich repräsentirt ist, da häufig eine wesentliche Verschiedenheit in der Qualität zwischen den gröberen und feineren Theilen besteht.

Wenn die Stücke nicht über Apfelgrösse hinausgehen und einigermaassen gleiche Dimensionen haben, so genügt es, von jeder Förderinheit¹⁾ mittels einer etwa 5 kg fassenden Schaufel eine Probe herauszunehmen. Bei gröberem und in jedem Falle bei ungleichmässigem Korn

¹⁾ So wollen wir die vom Krahne gehobenen Förderkübel oder Rollwagen oder sonstigen Gefässe nennen, in denen das Material aus dem Schiffsraum oder sonstwie zur Waage oder auf den Lagerplatz transportirt wird.

ist es vorzuziehen, von Zeit zu Zeit eine ganze Fördereinheit, z. B. den zehnten oder zwanzigsten Wiegekübel, auf einen besonderen Raum zu stürzen, wo sich das ganze Durchschnittsmuster ansammelt. Hierbei muss, wie oben bemerkt, möglichst Sorge getragen werden, das Verhältniss zwischen grobem und feinem Material in dem Durchschnittsmuster möglichst richtig wiederzugeben.

Das Durchschnittsmuster wird nun zunächst gröblich, d. h. etwa auf Walnussgrösse, zerkleinert. Je nach den Umständen wird man dies durch Handarbeit oder durch eine mechanische Vorrichtung (etwa ein Stachelwalzwerk oder einen Steinbrecher) vornehmen, muss aber jedenfalls Sorge tragen, dass alle gröberen Stücke mit zerkleinert werden, auch wenn dies etwas Mühe machen sollte. Das zerkleinerte Gut wird durch mehrmaliges Hin- und Herschaufeln gründlichst durchgemengt, dann in einen flachen Haufen ausgebreitet und aus diesem ein kleineres Muster entnommen. Zu diesem Zwecke schneidet man am besten zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen durch die ganze Masse durch heraus und fügt dazu vier kleinere Posten aus der Mitte der entstehenden Quadranten. Die Gesamtmenge dieses verkleinerten Musters muss mindestens 10—12 kg betragen; bei sehr ungleichartigem Material muss man erheblich darüber noch hinausgehen, und gerade bei dieser Operation muss man die oben geschilderte Vorsicht zur Erzielung eines wirklichen Durchschnittsmusters ganz besonders anwenden. Man wird dann manchmal gezwungen sein, die oben beschriebene Operation zu wiederholen, indem man das erste grössere Muster in einen konischen Haufen zusammenschaufelt, wieder flach ausbreitet und nun wieder wie oben zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen und etwas aus den Ecken heraussticht.

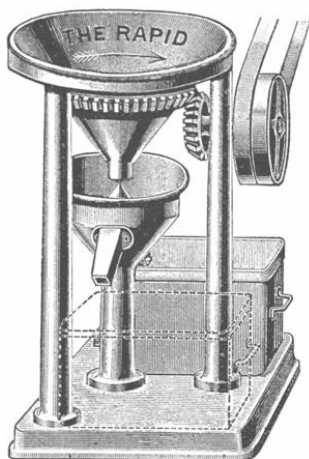
Um die Probenahme leichter und zuverlässiger zu gestalten, sind verschiedene mechanische Probenzieher konstruirt worden. Von diesen sei hier nur der in England viel eingeführte „Rapid Sampler“ von P. Clarkson (Sutton, Surrey) in Fig. 1 (a. f. S.) gezeigt. Das ihm zu Grunde liegende Princip ist dies: eine grosse Zahl von Spiralen aus dem durch den Apparat hindurchgehenden Materiale herauszuschneiden, wobei man die Gewichtsverhältnisse beliebig reguliren kann. Man kann diese Maschine für Flüssigkeiten, Pulver, körnige oder stückige Substanzen verwenden. Sie eignet sich auch sehr gut zum gleichmässigen Vertheilen eines Musters auf mehrere Probeflaschen (s. u.). Ausführliche Beschreibung: Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 214.

Das so erhaltene reducirte Muster wird nun weiter zerkleinert. Man kann sich hierzu auch noch einer mechanischen Vorrichtung bedienen, aber nur dann, wenn diese auf vollständigste Reinigung nach jedem Gebrauche eingerichtet ist. Meist wird wohl aber hier mit der

Hand gearbeitet. Das Nächstliegende ist das Zerstossen in einem grossen Eisenmörser. Dies ist jedoch nicht die beste Methode, denn das völlige Herausbringen des Pulvers aus dem Mörser ist nicht ganz leicht ohne Verlust zu bewerkstelligen. Dadurch wird nicht nur die Gleichförmigkeit des Musters beeinträchtigt, sondern es können auch leicht unbemerkt Theile in dem Mörser zurückbleiben und das nächste Muster verunreinigen. (Vgl. über Zerkleinerungsvorrichtungen den nächsten Abschnitt.)

Mehr zu empfehlen ist daher die Anwendung einer dazu besonders hergestellten flachen Gusseisenplatte von 0,8 bis 1 m im Quadrat mit aufstehendem Rande von 5—10 cm Höhe, der an einer Stelle unterbrochen ist, um das Pulver leichter herabkehren zu können. Diese

Fig. 1.



Platte sollte, um nicht leicht zu zerbrechen, 20—25 mm stark und ganz massiv und horizontal gebettet sein. Das auf höchstens Walnussgrösse reducirte Muster wird auf dieser Platte mittels eines schweren Handhammers weiter zerkleinert, das Probegut von Zeit zu Zeit durch ein Sieb von 3 mm Maschenöffnung geschüttet und das darauf zurückbleibende Grobe immer wieder mit dem Hammer behandelt, bis schliesslich alles durch das Sieb gegangen ist. Dabei kann man mit weit grösserer Sicherheit als in einem Mörser auf völlige Reinlichkeit achten.

Die so erhaltenen 10—12 kg (oder mehr) werden nun wieder flach ausgebreitet und daraus durch gründliches Durchmischen und Ausstechen von sich kreuzenden Streifen etc. ganz wie oben ein nochmals reducirtes Muster von 1—2 kg hergestellt. Dieses wird nochmals durchgemischt und daraus die den Parteien, bezw. deren Chemikern zuzustellenden

Einzelmuster entnommen, am besten in folgender Weise. Drei, vier oder mehr weithalsige Flaschen (Pulvergläser) von 100—200 ccm Inhalt werden auf einem Bogen Papier ganz dicht nebeneinander aufgestellt; man entnimmt dem reducirten Muster eine Handvoll und führt die Hand so über die Gläser hinweg, dass etwas von der Substanz in jedes der Gläser fällt. Dies wiederholt man, bis die Gläser ganz gefüllt sind. Die Manipulation mit der Hand ist sicherer als diejenige mittels einer kleinen Schaufel u. dgl., wobei das Größere immer vorrollt und zuviel davon in die vorderen Gläser gelangt.

Wenn die Gläser gefüllt sind, werden sie sofort mit gut schliessenden Korken verstopft, die man dicht über dem Flaschenhalse abschneidet und gut versiegelt. Dabei wird bei kontradiktorischer Probenahme das Siegel beider Parteien in der Art angebracht, dass man ohne dessen Verletzung den Kork nicht herausziehen kann.

Das Zerkleinern, Durchmischen und Füllen der Flaschen muss so schnell als möglich vorgenommen werden, um zu vermeiden, dass aus feuchter Waare Wasser verdunstet oder dass umgekehrt Wasser (unter besonderen Umständen auch Sauerstoff oder Kohlensäure) aus der Atmosphäre angezogen wird.

Der Laboratoriumschemiker übernimmt die versiegelten Flaschen, notirt das (natürlich unverletzt vorzufindende) Siegel und die angeklebte Aufschrift, öffnet die Flasche, schüttet deren Inhalt auf Glanzpapier, mischt schnell durch und entnimmt zunächst, wo es auf Bestimmung der Feuchtigkeit ankommt, zu diesem Zwecke ohne weiteres Pulvern ein hinreichend grosses Muster, bis zu 100 g. Der Rest wird weiter gepulvert, bis alles durch ein Sieb von 1 mm Maschenöffnung hindurchgegangen ist. Bei weicheren Substanzen kann man hier Porzellanmörser, bei härteren Stahlmörser verwenden. Für Schwefelkiese würden z. B. die ersteren nicht passend sein, weil sie an so harte Substanzen etwas abgeben und das Muster verunreinigen können; umgekehrt ist für Braunstein das feinere Pulvern in Eisengefässen nicht dienlich.

Aus dem durch das 1 mm-Sieb Hindurchgegangenen werden schliesslich, selbstverständlich immer wieder nach gutem Mischen, einige Gramm entnommen und mittels eines Achatmörser (in besonderen Fällen kann man auch einen Stahlmörser anwenden) auf den für die Analyse nothwendigen Grad der Feinheit gebracht.

Da bei dem letzten Zerkleinern eine Veränderung des Feuchtigkeitsgrades fast ganz unvermeidlich ist, so wird das letzte Muster entweder vor der Analyse im Trockenschrank (eventuell im Exsikkator) getrocknet und dann trocken abgewogen, oder aber die Feuchtigkeit wird in einem Theile davon besonders bestimmt, ein anderer direkt aufgeschlossen u. dgl. und die Resultate auf Trockensubstanz berechnet.

Für die Angabe des Feuchtigkeitsgehaltes im Analysenbericht ist nicht diese, sondern die Bestimmung der Feuchtigkeit in der grobzerkleinerten Substanz (S. 13) zu verwenden.

B. Rohmaterialien im Zustande von Pulver, Grus u. s. w.

Hierzu gehören Erze im Zustande von Schliech, Kochsalz, Kalisalze u. dgl. und viele andere anorganische und organische Rohmaterialien der Technik. Man kann hier meist eine vereinfachte Art der Probenziehung anwenden, etwa in der Art, dass man mittels eines etwa $\frac{1}{2}$ kg fassenden Schöpflöffels aus jeder „Fördereinheit“ eine Probe entnimmt, bei Eisenbahnwagen mehrere derselben von verschiedenen Stellen (vorn, mitten, hinten). Die Einzelproben werden alle in ein Fass gegeben und bedeckt gehalten. Nach Beendigung der Abnahme stürzt man den Inhalt des Fasses auf einer ebenen, reinen und harten Fläche aus, breitet ihn flach aus, schaufelt die Masse zu einem kleinen Haufen im Mittelpunkt zusammen, indem man ganz regelmässig ringsherum geht, breitet diesen Haufen von neuem flach aus und entnimmt eine Probe von etwa einem Viertel der Masse, indem man (wie S. 11) zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen mit der Schaufel heraushebt und etwas aus der Mitte der übrigbleibenden Quadranten hinzufügt. Mit dieser Masse verfährt man von neuem in derselben Weise, sodass man auf eine Menge von nicht über 2 kg kommt, die man nach gutem Durchmischen in der S. 13 beschriebenen Weise auf die den Analytikern zu überweisenden Probegläser vertheilt.

Bei in Kisten, Fässern, Säcken u. dgl. ankommenden Rohmaterialien kann man meist in der unter C. zu beschreibenden Weise verfahren; in der That sind ja ausserordentlich häufig die Endprodukte der einen Industrie die Ausgangsprodukte für eine andere.

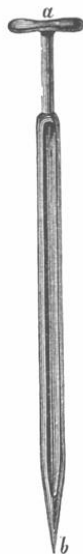
C. Chemische Produkte in pulverförmigem Zustande.

Wenn diese lose verladen sind, also in Schiffsgefässen, Eisenbahnwagen oder Karren, so zieht man die Probe wie bei B.; doch wird auch hier besser der Probestecher (s. u.) zu Hilfe genommen, der noch mehr zur Anwendung kommt, wenn man Proben aus Lagerräumen oder aus Fässern oder Säcken entnehmen muss. Bei den letzteren wird es häufig vorgezogen, jedes fünfte, zehnte oder zwanzigste Fass (oder Sack), entsprechend der Grösse der Sendung und der Wahrscheinlichkeit einer ungleichmässigen Beschaffenheit zu öffnen und eine Probe mittels des Schöpflöffels herauszunehmen; doch muss man darauf achten, dass die äusseren und oberflächlichen Theile in Folge der Einwirkung der Luft (oder auch durch betrügerische Manipulation!) eine von der des Inneren

mehr oder weniger abweichende Beschaffenheit haben können. Selbst nach Oeffnen der Fässer u. dgl. ist deshalb die Anwendung des Probestechers immer sicherer.

Die gewöhnliche Form desselben ist in Fig. 2 gezeigt¹⁾. „Er ist ein langer, innen hohler und an einer Seite durch eine Längsspalte offener Bohrer aus starkem Eisenblech, welcher oben mit einem Handgriff versehen ist und unten in eine scharfe Spitze ausgeschmiedet ist.

Fig. 2.



Die Anwendung des Probestechers ermöglicht es, dass man durch die ganze Schicht der Substanz hindurch aus jeder Höhenlage eine Probe nehmen kann. Nimmt man die Probe von Säcken oder Fässern, so sticht man nur einmal in den betreffenden Sack oder das betreffende Fass. Hat man dagegen von einem im Magazine u. s. w. lagernden grossen Haufen eine Probe zu nehmen, so muss man natürlich den Probestecher an verschiedenen Stellen (je nach der Grösse des Haufens etwa 6—12 Mal) einsenken.“

Man übersehe nicht, das Instrument beim Einsenken in die Haufen oder Fässer u. s. w. um seine Achse zu drehen.

„In dieser gewöhnlichen Form hat der Probestecher verschiedene Mängel. Will man beispielsweise mit ihm Zuckerproben entnehmen, so mag diese Stecherkonstruktion zwar für gewöhnliches erstes Produkt und selbst auch für gut abgeschleuderte Nachprodukte vollauf genügen, dagegen dürften feuchte, syrupöse Rohzucker, mit diesem Stecher bemustert, oft kein verlässliches Durchschnittsmuster geben, da gerade am untersten Theile des Stechers die Zuckersäule beim Herausziehen desselben reissen wird. Nun aber kann dies gerade, je nachdem der Sack aufgestellt wird oder liegt, der feuchteste, syruereichste oder aber auch der bestabgezogene Theil des Sackinhaltes sein. Bei der Probenahme von Sand- und Krystallzucker aber wird oft gar kein Zucker im Stecher bleiben.“

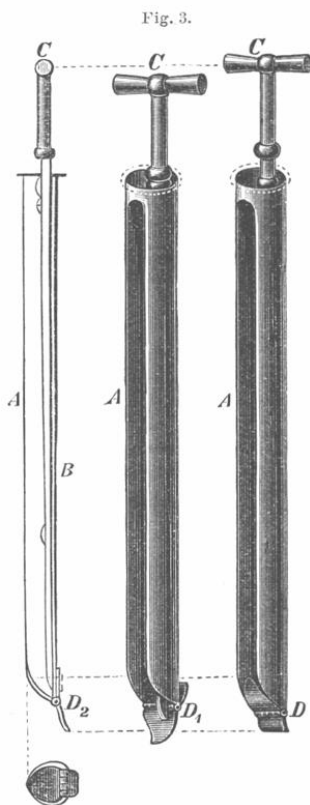
Zur Vermeidung dieser Uebelstände hat Gawalowski²⁾ einen Probestecher konstruirt, den Böckmann aus längerem eigenen Gebrauche bestens empfehlen kann.

„Dieser Probestecher (Fig. 3) besteht aus einer Metallrinne A, welche bei B eine Metallführung passend eingelöthet hat, in welcher ein stählerner, vierkantiger oder dreikantiger Stab gleitet, der oben in eine Handhabe (C) endigt. Die Klappe am unteren Theile der Stechrinne ist mittels eines Gelenkbandes (Charniers) derart beweglich, dass

¹⁾ Die in Anführungszeichen eingeschlossenen Sätze sind der dritten Auflage des Böckmann'schen Werkes entnommen.

²⁾ Oest. Z. Zuckerind. 1888, Heft V.

selbe bei Stellung II dem Zucker etc. den Eintritt von unten nach oben in *A* gestattet, dagegen bei Stellung III das Herausfallen des gestochenen Zuckermusters aus *A* verhindert. Schiebt man den Stecher in die Zucker-



masse etc., so gleitet der Stab *C* derart nach abwärts, dass durch diesen die Klappe in der Lage II fixirt wird. Zieht man sodann den Stecher heraus, so desarretirt der Stab *C* die Klappe und diese schliesst sich in Folge des daran aussen befindlichen Ansatzes, auf welchen die Zuckermasse etc. des Sackes drückt.“

„Der Gawalowski'sche Stecher funktioniert automatisch und kann man demnach schnell und sicher, nur mit einem Handgriff, Proben aus den Kollis entnehmen. Derartige, aus Kupfer oder auch aus beliebigem anderen passenden Metall elegant hergestellte Stecher sind sammt zugehörigem Futteral von Franz Indra, Brunn, zu beziehen.“

Empfohlen wird auch der Probestecher von Angerstein (D.P. 26680): ein röhrenförmiges, im unteren Theile halbgeöffnetes und ganz unten in eine Spitze auslaufendes Instrument, mittels dessen man Muster aus dem Inneren des Gefässes ohne Beimischung der oberen veränderten Schichten ziehen kann.

Gleichgiltig, wie man die Einzelproben entnommen hat, muss man sie zunächst in eine Kiste, bei irgend veränderlichen Substanzen in ein grosses, dazwischen hinein immer wieder zu verstöpselndes Pulverglas schicken, bis man alles zusammen hat. Dann schüttet man den ganzen Inhalt des Gefässes auf einen grossen Papierbogen, mischt gründlich durch, zerdrückt etwa vorhandene Klumpen mit einem Spatel, nimmt, wenn die Masse zu gross ist, in der S. 11 beschriebenen Weise eine kleinere Durchschnittsprobe und füllt damit die bereitstehenden Analysenflaschen, wie S. 13 angegeben. Auch für das Verkorken und Versiegeln gelten dieselben Regeln.

Bei Chlorkalk, Pottasche und anderen an der Luft schnell veränderlichen Substanzen muss man das die Einzelproben aufnehmende

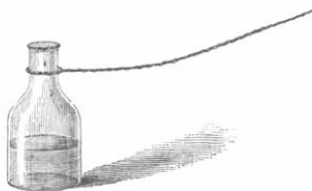
Pulverglas gut verschlossen halten und nur immer im Augenblicke der Zugabe einer neuen Portion öffnen. Das Mischen und Vertheilen auf die Analysenflaschen muss so schnell wie möglich vorgenommen werden.

D. Flüssigkeiten.

Bei dünnflüssigen Flüssigkeiten ist die Probenahme eine sehr leichte Aufgabe; bei dickflüssigen kann sie schon schwieriger sein, und recht schwierig ist sie bei zähen, syrupartigen oder noch dickeren Substanzen, oder bei breiförmigen Gemischen. Oft genug kommt es auch bei eigentlichen Flüssigkeiten vor, dass deren Zusammensetzung in grösseren Behältern bei den verschiedenen Horizontalschichten sehr abweicht.

Wo man z. B. schon in Folge des Schüttelns beim Transport, oder noch aus anderen Umständen des Falles annehmen darf, dass der Inhalt jedes einzelnen Gefässes ein gleichförmiger ist, wird man aus dem fünften, zehnten oder zwanzigsten Fasse oder Korbflasche u. dgl. je eine kleine Probe mittels eines Hebers oder in sonst beliebiger Weise herausnehmen und durch Zusammengiessen und Schütteln ein Durchschnittsmuster herstellen. Sehr einfach ist die Probenahme beim Entleeren kleinerer Transportgefässe in einen grösseren Behälter; man braucht dann nur ein offenes Fläschchen unter den Fassspund oder Hahn, oder die Oeffnung der Korbflasche zu halten, am besten mittels eines Drahtes (Fig. 4).

Fig. 4.



Im Falle grosser Reservoirs, bei denen die verschiedenen Schichten abweichende Qualität haben können, senkt man ein oben und unten verengertes Glasrohr von passender Länge, also eine Pipette, langsam in die Flüssigkeit ein, so dass man davon einen Durchschnitt über die ganze Tiefe des Gefässes bekommt. In manchen Fällen wird man hierzu ein mit einer Art von Ventil versehenes Eisenrohr verwenden können.

„Hat man aus einer sehr grossen Menge Flüssigkeit die Probe zu nehmen (z. B. aus einem 10—15 000 Kilo fassenden Cisternenwaggon oder aus einem 100—200 000 Kilo fassenden grossen Sammelreservoir),

so muss man die Probenahme mit der Glaspipette resp. mit einem langen eisernen, unten mit einer Klappe versehenen Rohr mehrere Mal wiederholen.“

„Gawalowski¹⁾ hat auch für flüssige und halbflüssige Substanzen einen zweckmässigen Probesteher konstruirt. Dieser besteht aus zwei in einanderliegenden eisernen, unten geschlossenen Cylindern, die je mit einem ziemlich breiten Längsschlitz versehen sind und durch einen Bajonettverschluss in einer solchen Verbindung mit einander stehen, dass man durch eine einfache Drehung die beiden Längsschlitze zur Koincidenz bringen, oder umgekehrt einen nach aussen hermetisch abgeschlossenen Hohlcyylinder aus ihnen bilden kann. Das Instrument, welches lang genug ist, um sämtliche Schichten eines grossen Fasses durchdringen zu können, und oben mit einem Griff versehen ist, wird geschlossen eingeführt und dann in der Flüssigkeit geöffnet, wobei gleichmässig aus allen Höhenschichten Flüssigkeit eindringt. Nun schliesst man den Cylinder, zieht ihn heraus und entleert ihn zunächst in ein flaches Gefäss.“

„Für die Probenahme der flüssigen Zwischenprodukte des Betriebes sind an den betreffenden Apparaten Hähne oder Ventile angebracht, durch die man beliebig oft Proben holen kann. Will man jedoch eine Durchschnittsprobe haben, welche aus einer Summe fortwährend ohne Unterlass genommener Einzelproben besteht, so wendet man die sogen. Tropfflaschen an. Es sind dies grosse, circa 50 Liter haltende Korbflaschen, in welche die betr. Flüssigkeit ununterbrochen tropfenweise einfliesst. Den Zufluss regulirt man mittels eines Ventiles und das tropfenweise Zufließen wird dadurch bewerkstelligt, dass man mittels Kautschukschlauchverbindung ein Glasrohr einschaltet, welches an seinem oberen Ende innen einen schmalen Kautschukring trägt, in welchem ein kleines zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt.“

„Gute Durchschnittsproben von Abflusswässern u. dgl. erhält man durch Anwendung eines in der betreffenden Flüssigkeit sich drehenden Wasserrades, welches ununterbrochen kleine Proben der Flüssigkeit einem Reservoir, welchem die Durchschnittsprobe entnommen wird, zuführt.“

„Erwähnt sei hier noch, dass man stark concentrirte Flüssigkeiten, bei welchen etwaige Fehler beim Abmessen schon sehr ins Gewicht fallen, oft nicht direkt zu der Analyse verwendet, sondern dass man sie auf ein gewisses Volumen zuerst verdünnt (z. B. 1, 10 oder 20 ccm zu 100, 200, 500 oder 1000 ccm) und von dieser verdünnten Flüssigkeit einen aliquoten Theil nimmt.“

¹⁾ Oest. Chem. u. Techn. Z. 6, 97.

Einfacher ist es aber in vielen Fällen, die konzentrierte Flüssigkeit mittels einer genauen Pipette, z. B. einer in $\frac{1}{100}$ ccm eingetheilten 1 ccm-Pipette abzumessen.

E. Gase.

Die Probenahme von Gasen, welche entweder Endprodukte (Leuchtgas) oder Betriebsprodukte sein können (letzteres ist der weitaus vorwiegende Fall) wird in dem Abschnitte: „Technische Gasanalyse“ und bei den einzelnen in Frage kommenden Industrien beschrieben werden.

Das Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben¹⁾.

„In Fabriken mit kontinuierlichem Betriebe hat man sich für jedes im Laboratorium unter analytischer Kontrolle stehende Betriebsprodukt drei Flaschen zu halten, wovon eine für die Nachtschicht und zwei für die Tagschicht bestimmt sind.“

„Das Sammeln der Proben in der Fabrik erfolgt in der Regel durch einen hierfür besonders angestellten Arbeiter, welcher in der Regel ausserdem noch andere Funktionen zu verrichten hat. Dieser Arbeiter holt Morgens nach 6 Uhr in den Fabrikräumen die an den verschiedenen Plätzen zerstreuten Nachtprobeflaschen, resp. er hat auch dieselben zu füllen, wenn dies nicht schon geschehen ist. Sämmtliche Flaschen werden in den hölzernen „Probekasten“ gestellt, welcher eine grosse Anzahl einzelner Fächer enthält, und in das Laboratorium getragen. Nehmen wir an, es sei am 6. December Morgens 7 Uhr. Die Laboratoriumsjungen beginnen nun die soeben gebrachten Nachtproben vom 5. auf den 6. December, sowie die am 5. December Abends vor 6 Uhr gebrachten Tagproben des 5. December zu untersuchen. Abends holt der Probesammler wieder die Morgens gebrachten Nachtproben und die vor 24 Stunden gebrachten Tagproben, während er gleichzeitig die Tagproben vom 6. December bringt.“

„Diese Proben werden zweckmässig auf einem mehrere Fächer enthaltenden Flaschengestell aufbewahrt. Es werden also über Nacht nur die Abends gebrachten Tagproben, des folgenden Tages dagegen ausserdem noch die Morgens gebrachten Nachtproben auf dem Flaschengestelle stehen.“

„Die hier geschilderte Art der Probenahme hat den Uebelstand, dass man die Zahlen für die Tagesproben meistens erst volle 24 Stunden später erhält, wodurch in vielen Fällen ein rechtzeitiges korrigirendes Eingreifen in den Betrieb unmöglich gemacht wird. Man kann deshalb die Eintheilung auch so machen, dass man die Tagesproben nur von

¹⁾ Nach Böckmann.

6 Uhr Morgens bis etwa 2 Uhr Nachmittags und die Nachtproben von da ab bis den anderen Morgen 6 Uhr nehmen lässt. Man erhält dann Mittags die Resultate der letzten Nacht und Abends die Zahlen desselben Tages. Freilich hat auch diese Art der Probenahme ihre Schattenseite, indem beinahe die Hälfte des Tages zur Nacht gerechnet wird und man deshalb die Nachmittags im Betriebe vorfallenden Unregelmäßigkeiten weniger leicht kontrolliren und auf ihre Urheber zurückführen kann.“

„Diese Schichtproben sind demnach Eintagsfliegen. Ihre Existenz hört nach 12 resp. nach 24 Stunden auf. Anders dagegen verhält es sich mit den Proben, welche die Untersuchung der Rohmaterialien und der Endprodukte betreffen. Diese werden meist mit Sorgfalt einen oder einige Monate (nicht selten versiegelt) aufbewahrt, damit die Fabrik auf Grund dieser Proben ihre Rechte als Käufer oder Verkäufer geltend machen kann. Tag der Probenahme, Name des Verkäufers resp. Käufers, gefundener Procentgehalt des oder der maassgebenden Bestandtheile, Gewicht und Art der Verpackung (Säcke, Fässer) und Nummer werden auf den Etiketten, sowie in ein besonderes Büchlein (siehe später bei „Eintragen der Analysenresultate“) aufgeschrieben.“

II. Allgemeine Operationen im Laboratorium.

A. Zerkleinern der Substanz.

Hierüber ist, soweit es bei der Reduktion eines grossen Durchschnittsmusters auf ein kleineres in Frage kommt, schon gesprochen worden. Die Zerkleinerung wird je nach den Umständen des Falles in sehr verschiedener Weise ausgeführt und bis zu sehr verschiedenem Grade fortgesetzt.

Zum groben Pulverisiren von harten Körpern (Erzen und diesen darin analogen Substanzen) eignen sich da, wo die Berührung mit Eisen nicht schädlich ist, Eisenmörser mit Stössel, die von 1 bis 20 l und darüber fassen.

Eine gute Mörservorrichtung zeigt Fig. 5. Statt der Keule ist hier ein, in einem am Boden angegossenen Zapfen geführter, schwerer, fast kugelförmiger Körper vorhanden, der durch eine Kurbel im Kreise herumgeführt wird und leicht herausgehoben werden kann.

Bei fein stäubenden Körpern wird der doppelte Uebelstand der Belästigung des Operirenden und des Substanzverlustes dadurch vermieden, dass man um den Rand des Mörsers eine Art Sack bindet, der sich oben verengert und dort um das Pistill festgebunden ist. Bei ge-

sundheitsschädlichen Substanzen ist diese Vorsicht besonders anzuempfehlen.

Es ist fast immer nöthig, die im Mörser befindliche Masse von Zeit zu Zeit durch ein Sieb zu treiben und den groben Rückstand für sich zu pulvern.

Für sehr harte Erze u. dergl. kann man mit grossem Vortheil eine

Fig. 5.

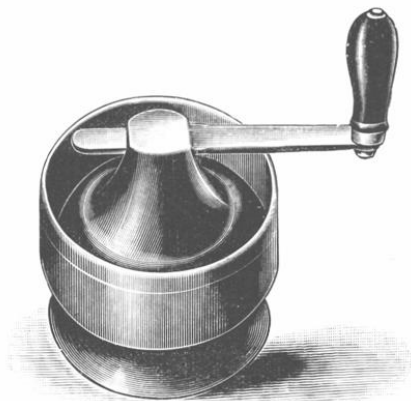
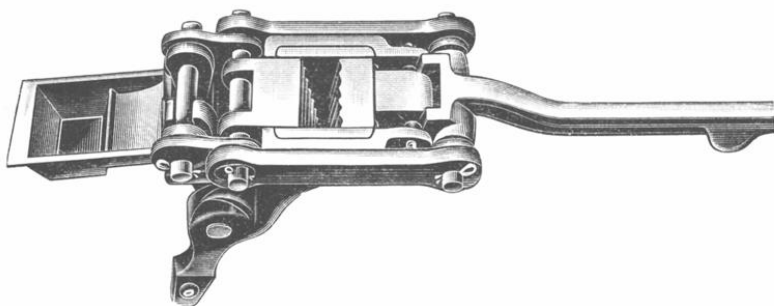


Fig. 6.



den mechanischen Steinbrechern (Quetschwerken) nachgeahmte Vorrichtung benutzen, die in Fig. 6 gezeigt ist. Wenn es sich nur um kleine Mengen handelt, benutzt man den bekannten Stahlmörser der Laboratorien, der für Fälle, wo ein Stäuben vermieden werden soll, oben mit einer aufgeschraubten Messingkappe versehen wird.

Mangels eines Stahlmörser kann man sich oft in folgender Weise helfen. Man wickelt die Stückchen der Substanz in zähes, nicht leicht faserndes Papier ein und bearbeitet dieses Packet mit einem schweren

Hammer auf einer harten Unterlage. Dabei geht allerdings ein wenig der Substanz verloren, die sich in das Papier so hineinschlägt, dass man sie nicht gut ohne Mitnahme von Fasern herauslösen kann.

Weniger harte Substanzen pulverisirt man meist in Mörsern oder Reibschalen aus Porzellan oder Steingut, die an härtere Körper etwas von ihrer Masse abgeben würden. Auch kaffeemühlenartige Apparate werden aus diesem Material angefertigt, ebenso wie aus Eisen.

In grösseren Fabriken, wo häufig ein und dieselbe Art von Substanz gepulvert werden muss, wendet man mechanische Zerkleinerungsapparate an, wie kleine Kugelmühlen, glatte, geriffelte oder Stachel-Walzwerke, Apparate von Kaffeemühlen-Form, kleine Kollergänge u. dergl.

Für die Zerkleinerung von zähen Substanzen und für solche von ganz unregelmässiger Form müssen häufig besondere Apparate angewendet werden, die bei dem betreffenden Kapiteln beschrieben sind. Hier können Zerschneideapparate nach dem Princip der Häckselmaschinen, Kaffeemühlen, Stachelwalzen u. s. f. passend sein.

Für alle Zerkleinerungsapparate ohne Ausnahme gilt die Regel, dass sie in allen ihren Theilen für eine gründliche Reinigung zugänglich sein sollen und eine solche auch wirklich regelmässig erfahren.

Das feine Pulverisiren für die Analyse selbst wird je nach der Beschaffenheit der Substanz in Mörsern von Achat, Porzellan oder Stahl vorgenommen, wie aus der allgemeinen Analyse bekannt, und wird in der Regel mit Beuteln durch Seidengaze (Müllergaze) verbunden.

B. Abwägen.

In keinem Laboratorium darf natürlich eine richtige Analysenwaage fehlen, mit der man bis auf 0,1 mg ablesen kann. (Ueber die noch feineren Probirwagen für Edelmetalle wird an passendem Orte berichtet werden.) Daneben hat man natürlich gröbere und feinere Wagen für grössere Substanzmengen, namentlich die sog. Tarirwagen, die meist ohne Glaskasten angewendet werden. Für viele Fälle ist eine (schon mit Glaskasten versehene) Mittelqualität von Wage sehr bequem, die noch 1 mg abzulesen gestattet und namentlich dazu dient, etwas grössere Mengen von Substanz abzuwägen, die man dann zu einem bestimmten Volum auflöst, von dem man einen aliquoten Theil für die Analyse herausnimmt.

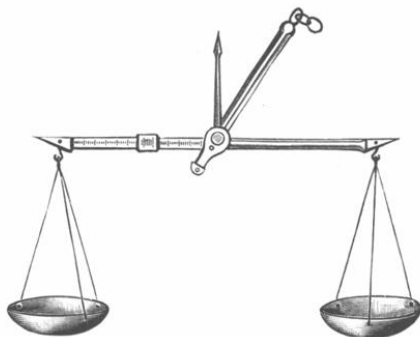
Für Zwecke, bei denen eine noch geringere Genauigkeit ausreicht, sind sehr bequem die bekannten Handwagen der Apotheker mit Hornschalen, die an Seidenschnüren hängen, und in denen die Substanz direkt in der Schale abgewogen wird. Eine ungemein handliche Form dieser

Wagen zeigt Fig. 7. Hier ist der eine Wagebalken in 100 Theile abgetheilt und ein Gleitgewicht gestattet ohne Weiteres, Hundertstel von Gramm bis zu einem ganzen Gramm abzuwägen, während für grössere Mengen noch gewöhnliche Gewichte in die dazu gehörige Schale gelegt werden.

Solche Handwagen werden meist nur für Belastungen bis auf ca. 30 g und eine Genauigkeit von 10 mg angewendet; doch giebt es auch solche für 100 g und darüber.

„Beim Gebrauche dieser Handwagen fasst man sie oben an der Handhabe und hält sie so, dass die Seidenschnüre straff angezogen sind und die Schalen der Wage eben noch auf der Tischplatte ruhen. Indem man nun die Wage langsam etwas in die Höhe hebt, erkennt man leicht, ob sie im Gleichgewicht ist. Im anderen Falle stellt man dies durch kleine

Fig. 7.



Papierstücke, Schrote, Tarirgranaten u. dgl. m. her Die abzuwägende Substanz bringt man stets unmittelbar auf die Schale. Erlaubt dies die physikalische Beschaffenheit der Substanz nicht, so muss man sie auf einer einfachen chemischen Tarirwaage abwägen. Zum Abwägen in Bechergläsern, Uhrgläsern u. s. w. eignen sich die Handwagen nicht gut. Ihr Vortheil liegt gerade in der ausserordentlich raschen direkten Abwägung trockener Substanzen, welche sie ermöglichen.“

Zum Aichen der Literkolben und für viele andere Zwecke sollte man eine Tarirwaage besitzen, die man bis 2 kg belasten kann und die dabei noch für 50 mg einen Ausschlag giebt. Auf dieser können sogar für manche analytische Zwecke Wägungen vorgenommen werden, z. B. für Feuchtigkeitsermittlung von Kohlen, Koks, Salz u. s. w., wobei man 100 g und mehr abwägt.

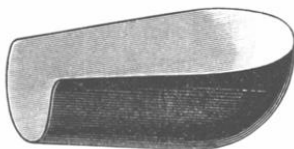
„Einerlei, welche Wage man benutzt, so ist ein möglichst rasches Abwägen stets anzustreben. Denn wie sollten die nöthigen zahlreichen

täglichen Analysen gemacht werden, wenn man für jede Abwägung 5 oder 10 Minuten brauchte?“

„Man hat deshalb mancherlei einfache Kunstgriffe. Wägt man auf der feinen chemischen Wage ab, so bedient man sich möglichst nur solcher Tiegel, Uhrgläser, Bechergläser u. s. w., deren Gewicht man bis auf etwa 1—2 mg im Voraus kennt. Man schreibt dieses Gewicht ein für alle Mal mit dem Diamanten auf das betr. Glasgefäß, resp. man bezeichnet die Gefäße mit fortlaufenden Nummern und vermerkt die den einzelnen Nummern entsprechenden Gewichte in dem Analysenbuch resp. auf einer neben der Wage liegenden Tafel. Oft kennt man auch das Gewicht von häufig benutzten Gefäßen (z. B. von Platintiegeln oder den am meisten benutzten Uhr- oder Bechergläsern) auswendig. In den meisten Fällen also wird es sich um keine eigentliche Wägung, sondern nur um eine Korrektur des Gewichtes innerhalb der Grenzen weniger Milligramme handeln.“

Sehr bequem ist es, wenn sehr häufig in einem und demselben Gefäße abgewogen werden muss, sich dafür aus Kupfer-, Nickel-,

Fig. 8.



Aluminiumblech u. dgl. eine Tara zurechtzuschneiden, die einfach auf die andere Wagschale gelegt wird. Selbstverständlich muss diese Tara öfters verificirt werden. Sogar für Platintiegel bei Gewichtsanalysen kann man dieses sehr zeitersparende Verfahren bei gehöriger Umsicht anwenden.

Wenn man nicht in der Hornwagschale selbst abwägt, so benutzt man für veränderliche Substanzen verstöpselte Wägegläschen, am besten solche, die auf der Wagschale stehen können, sonst aber kleine Bechergläschen, Uhrgläser u. dgl. Sehr bequem sind die aus Glas, Aluminiumblech und dgl. angefertigten Wägeschalen (Fig. 8), aus denen man die Substanz leicht ausschütten kann. Oft genügt Glanzpapier. In allen Fällen liegt auf der linken Wagschale schon die betreffende Tara, die man nur verificirt.

Ferner ist es in Fabriklaboratorien ausserordentlich bequem, die sehr häufig vorkommenden Gewichtsmengen durch ein einziges Gewicht zu repräsentiren, das man sich aus Aluminium- oder Nickelblech u. dgl. herstellt und durch Abfeilen justirt. Um z. B. bei Chlorkalkanalysen

nach den später zu gebenden Vorschriften ohne Umrechnung an der Bürette gleich Procente von bleichendem Chlor ablesen zu können, muss man stets 7,100 g Chlorkalk abwägen und wird sich dafür ein Stück Blech von genau diesem Gewichte, mit deutlicher Bezeichnung desselben, herstellen, das gleich im Wagenkasten liegen bleibt.

Dr. R. Hase in Hannover hat eine analytische Wage konstruirt, welche mittels eines Hebelsystems das richtige Gewicht gleich bis auf Decigramm oder selbst Centigramm genau angiebt, so dass man dann meist nur noch mittels des Reiters genau auswägen braucht und mithin ungemein schnell arbeiten kann. Namentlich zeigt sich dies beim Auswägen bestimmter Substanzmengen mittels des Wägeschiffchens, was ohne Arretirung geschieht, bis der Zeiger auf der Skala die gewünschte Gewichtsmenge anzeigt (Z. angew. Chemie 1898, 736).

„Bei dem Abwägen selbst bedient man sich der bekannten kleinen Hornlöffel (oder auch Löffel aus Porzellan oder Glas). Man merkt sich, ob man ungefähr 2, 3, 4 Löffel u. s. w. nöthig hat, um das bestimmte Gewicht zu erreichen. Die tägliche Uebung thut hierbei ausserordentlich viel und lässt das richtige Gewicht oft auf das erste Mal bis auf wenige Milligramme treffen.“

„Das Abwägen von genau 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 g u. s. w. hat den Vortheil der leichten Umrechnung der Analysenresultate auf Procente, so dass diese Methode nicht genug empfohlen werden kann und deshalb auch allgemein in den Fabriklaboratorien eingeführt ist.“

„Um die abgewogene Substanz von dem Uhrglas, Becherglas u. s. w. in das Zersetzungsgefäss vollständig überzuführen, bedient man sich eines feinen Haarpinsels, dessen Stiel etwa die Grösse eines Federhalters hat. Man bringt die Hauptmenge der Substanz durch Klopfen mit dem Pinsel, die letzten Reste durch Auswischen des Glases in das Zersetzungsgefäss.“

Wo der Wassergehalt durch Trocknen im Exsikkator bestimmt werden soll, wägt man gleich in derselben offenen Schale ab, die in den Trockenschrank etc. kommen und dann wieder zurückgewogen werden soll. Tiefere Gefässe, wie Bechergläser, sind hier nicht am Platze, weil die Verdunstung des Wassers darin nicht durch Luftwechsel befördert wird. Auch wo man zu glühen hat, kann man die Substanz in der zu benutzenden Platin- oder Nickelschale direkt abwägen, bei geringerem Erforderniss an Genauigkeit sogar in blanken Eisenschälchen.

C. Auflösen, Aufschliessen, Abdampfen.

In vielen Fällen kann man die Substanz gleich in dem Gefässe abwägen, in dem sie aufgelöst oder aufgeschliessen werden soll. Dies erspart Zeit und verhütet die Möglichkeit eines Substanzverlustes bei der Ueberführung vom Wägegefäss in das Auflösungs- oder Aufschliessungsgefäss. Aber noch wichtiger ist es, das letztere so zu wählen, dass es seinem Zwecke vollkommen entspricht, auch wenn dies die Benutzung als Wägegefäss verhindert.

Diese Gefässe sind fast immer darauf einzurichten, dass man sie erwärmen kann. Wo weiter nichts als dies zu beachten ist, genügen Bechergläser, Porzellanschalen u. dgl. Wo aber

Fig. 9.



bei der Operation ein Spritzen eintreten kann, muss einem dadurch entstehenden Verluste vorgebeugt werden. Man verlasse sich nicht darauf, dass ein solcher bei Anwendung recht grosser Schalen oder Bechergläser nicht eintreten werde; darin kann man sich sehr täuschen, und zudem verursacht die Anwendung so grosser Gefässe andere Unbequemlichkeiten und Ungenauigkeiten. Man nehme also solche Operationen nur in engeren Bechergläsern oder in Erlenmeyer-Kolben vor, die man dabei bedeckt. Hierzu eignen sich gewöhnliche Uhrgläser nicht, weil diese bei stärkerer Dampfentwicklung leicht an einer Seite emporgehoben werden und Flüssigkeit dort heraus geworfen werden kann.

Man nehme also in der Mitte durchbohrte Uhrgläser oder, was sehr zweckmässig ist, Trichter mit abgesprengtem Halse (Fig. 9), die man nach der Operation mit wenigen Tropfen Wasser in- und auswendig abspritzen kann. Je weniger Flüssigkeit man bekommt, desto besser, da man dadurch das Abdampfen beschleunigt oder auch ganz vermeiden kann.

Das Abdampfen wird, wenn nicht viel einzudampfen ist, am besten im Auflösungsgefässe selbst vorgenommen, vor allem dann, wenn man nicht vorher zu filtriren braucht und wenn auch eine spätere Fällung und dgl. gleich in demselben Gefäss stattfinden soll. Aber bei grösseren Mengen und namentlich wenn man nicht im Kochen concentriren kann, sondern langsamer verdampfen muss, kann man nur Gefässe mit grösserer, leichtem Luftwechsel ausgesetzter Oberfläche, also Schalen, verwenden. Am besten bringt man über diesen einen Trichter nach V. Meyer & Treadwell (Fig. 10) an, oder man bringt in der von Cl. Winkler angegebenen Weise (Fig. 11) dadurch einen Luftstrom

über die Oberfläche der Flüssigkeit hinweg hervor, dass man die Schale vor einem in einen Schornstein führenden Schlitz aufstellt, über dem eine aufklappbare Glasplatte so befestigt ist, dass sie über die Schale hinwegreicht; zwischen der Glasplatte und dem Schalenrande muss ein Zwischenraum von 1—2 cm bleiben.

Zuweilen kommt es darauf an, bei der Verdampfung eine Berührung mit den CO_2 - und SO_2 -haltigen Flammgasen zu vermeiden, was durch die Art der Erhitzung besorgt werden muss. Ueber die verschiedenen Erhitzungsarten s. u.

Fig. 10.

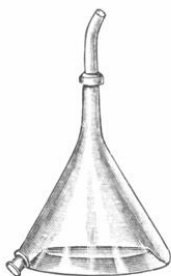
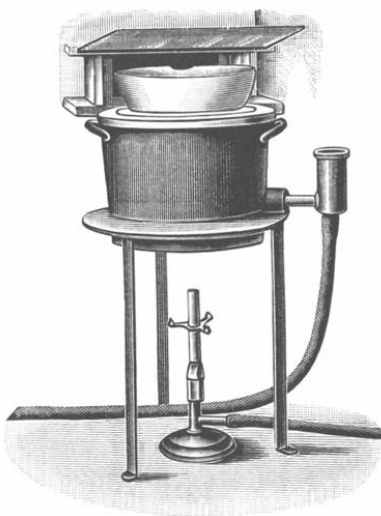


Fig. 11.



D. Fälln, Auswaschen und Filtriren von Niederschlägen.

Was das Ausfällen von Niederschlägen betrifft, so ist dem darüber aus der allgemeinen Analyse Bekannten nur wenig zuzusetzen. Man ist in Fabriklaboratorien, und zwar mit vollem Rechte, meist nicht so ängstlich in Bezug auf das lange Stehenlassen nach dem Fälln und vor der Filtration, als dies in wissenschaftlichen Laboratorien noch heut üblich ist. Man hat sich durch genaue Untersuchungen längst überzeugt, dass häufig auch da, wo man früher ein 12—24stündiges Absitzen nach der Fällung vorgeschrieben hatte, man ebenso gute Resultate bekommt, wenn man die Flüssigkeit sich klären lässt, was nach einer halben Stunde, in anderen Fällen nach 1—2 Stunden eintritt, und dann sofort filtrirt, z. B. bei der Molybdänfällung der Phosphorsäure, bei der Barytfällung der Schwefelsäure, selbst bei der Magnesiafällung

der Phosphorsäure u. dgl. m. Allerdings sind dabei auch meist bestimmte Bedingungen zu beobachten; so z. B. muss man bei der Fällung von Schwefelsäure die Lösung in vollem Kochen halten und die Chlorbaryumlösung in heissem Zustande langsam zufügen, ohne das Kochen zu unterbrechen, damit der Niederschlag grobkörnig ausfällt. In anderen Fällen muss man während des Fällens fortwährend umrühren, was heute durch die mechanischen Rührwerke der Laboratorien (die Rabe'sche Turbine etc.) erleichtert wird.

Schon in wissenschaftlichen Laboratorien ist es sehr angebracht, dass man die Reagentien in Lösungen von bestimmter Stärke herstellt, die auf den Flaschen selbst bezeichnet wird. Noch wichtiger ist dies aber in technischen Laboratorien, weil es die Arbeit ungemein beschleunigt, wenn man gleich von vornherein weiss, wieviel man von jeder Lösung für die einzelne Operation braucht, was grade bei Fällungen am wichtigsten ist. Hier kommt es natürlich in erster Linie darauf an, von dem fällenden Reagens nicht zu wenig zuzusetzen; aber auch ein Zuviel kann sehr schädlich sein, wenn dadurch ein Mitreissen des Reagens in den Niederschlag (wie bei Chlorbaryum in das Baryumsulfat) oder eine Wiederauflösung desselben u. dgl. verursacht wird. Dies wird verhütet, sobald die Lösungen eine bestimmte Stärke haben, wenn man, wie ja auch sonst zu empfehlen, immer dasselbe oder doch annähernd dasselbe Gewicht Substanz zur Analyse verwendet und dann von dem Reagens ein bestimmtes, abgemessenes Volum zusetzt, das sicher genügend, aber auch nicht sehr erheblich im Ueberschusse ist. Man wird dann, statt öfterer Tastproben, die immer wieder Aufenthalt durch Umrühren und Klären veranlassen, mit einer einzigen Kontrolprobe auskommen.

Beim Auswaschen wird man in den meisten Fällen einen ungemein grossen Vortheil dadurch erreichen, dass man mit fast siedendem Wasser arbeitet. Bei richtiger Manipulation, d. h. wenn man so arbeitet, dass nie ein Erkalten der Flüssigkeiten eintritt, dann geht die Filtration in ungleich kürzerer Zeit als sonst von statten und wird viel weniger Waschwasser gebraucht. Während z. B. der Analytiker im wissenschaftlichen Laboratorium für die Aufschliessung von Schwefelkies, Filtration vom Rückstand, Ausfällung des Eisens, Fällung des Baryumsulfats, Trocknen und Glühen des Niederschlages 2—3 Tage braucht, beendigt der geübte Fabrikchemiker diese Arbeit in ebensoviel Stunden, und zwar in der Mehrzahl der Fälle mit grösserer Sicherheit und Genauigkeit, und zwar grade durch Beobachtung der eben gegebenen Vorschriften.

In technischen Laboratorien kommt häufiger als in wissenschaftlichen das Verfahren vor, die Filtration und das Auswaschen eines Niederschlages dadurch zu umgehen, dass man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum bringt und einen aliquoten Theil davon abpipettirt

oder auch, was keinen Aufenthalt verursacht, durch ein trockenes Filter giesst. Dies kann natürlich nur dann geschehen, wenn nicht der Niederschlag, sondern die klare Flüssigkeit weiter untersucht werden soll, und es beschleunigt dann allerdings die Arbeit sehr. Man darf aber nicht übersehen, erstens, dass durch das Volum des Niederschlags ein gewisser Fehler entsteht, den man für genauere Arbeit in Rechnung bringen muss, zweitens dass in manchen Niederschlägen durch „Adsorption“ u. s. w. mehr von den löslichen Theilen zurückgehalten wird, als den Zwischenräumen des Niederschlages entspricht. Auch das Filtrirpapier kann manchmal der Flüssigkeit durch Adsorption gewisse Bestandtheile entziehen; in solchen Fällen muss man das Filtriren unterlassen und die klare Flüssigkeit durch vorsichtiges Abgiessen vom Niederschlage trennen; bei durch die Luft veränderlichen Flüssigkeiten wird mit Vorsicht (um Aufrühren zu vermeiden) die Pipette in den Literkolben etc. direkt eingesenkt.

So selbstverständlich es auch ist, dass man grobe Fehler begeht, wenn die Pipette nicht wirklich genau einen aliquoten Theil des Messkolbens abliefern, so wird doch in dieser Beziehung so oft gesündigt, dass auch an dieser Stelle ein Hinweis darauf nicht unterbleiben soll.

Zum Filtriren wähle man Trichter von richtigem Winkel (60°), in die man die Filter vollständig glatt hineinlegen kann, weil sonst die Flüssigkeit zu langsam durchläuft. Dass man auch bei der Auswahl des Filtrirpapiers darauf sehen muss, schnell filtrirendes und zugleich dichtes Papier zu erhalten, ist selbstverständlich. Man arbeitet heut für analytische Zwecke fast nur mit fertig geschnittenen und durch Behandlung mit Salzsäure und Flusssäure aschenfrei gemachten Filtern. Faltenfilter sind, wegen des zu schwierigen Auswaschens, selbst für technische Laboratorien nur in dem Falle zu empfehlen, wo kein Auswaschen erforderlich ist, also z. B. wenn man die Flüssigkeit auf bestimmtes Volum gebracht hat und einen aliquoten Theil des Klaren zur Analyse verwenden will.

Die Beschleunigung der Filtration durch Filterpumpen ist in technischen Laboratorien, abgesehen von einzelnen Fällen besonders schwierig zu behandelnder Niederschläge, nicht sehr üblich, schon darum, weil man meist eine grössere Anzahl von Filtern auf einmal im Gebrauche hat, und weil die das Reißen der Filter verhüten sollenden Kunstgriffe für Massenanalysen zu umständlich sind. Immerhin sollte doch jedes Laboratorium eine Wasserluftpumpe besitzen, von der es ja eine Menge von Konstruktionen giebt. Zur Aufnahme des Filtrates benutze man dann, um Unfälle durch den Luftdruck zu verhüten, jedenfalls die sturwandigen „Filtrirkolben“ (Fig. 12) mit seitlichem Ansatz.

Für die meisten Zwecke gewährt es eine ganz genügende Beschleunigung der Filtration, wenn man die Trichter mittels eines kurzen

Kautschukschlauches mit einem 20—25 cm langen Abfallrohre verbindet, das am besten mit einer Schleife versehen wird (Fig. 13). Dies hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn das Filter so gut am Trichter anliegt, dass die durch das Abfallrohr verursachte Saugung durch den Niederschlag hindurch wirkt und nicht Nebenluft eindringt.

Statt der gewöhnlichen Filter wird in vielen Fällen neuerdings der Gooch-Tiegel (Fig. 14) angewendet. Da die Behandlung desselben wohl noch nicht in allen Laboratorien eingebürgert ist, wenigstens nicht in dem Maasse, wie sie es verdient, so sei hierüber etwas Näheres angegeben. Diese Tiegel, die je nach den Umständen aus Porzellan oder

Fig. 12.

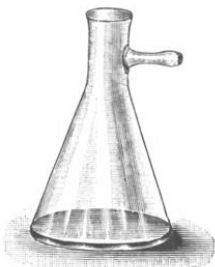
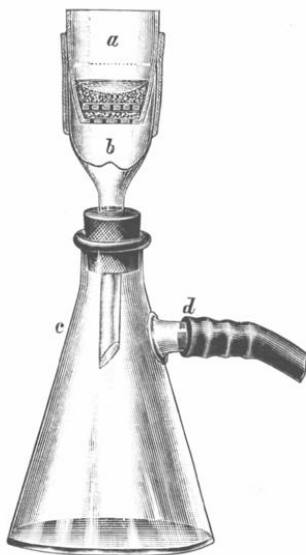


Fig. 13.



Fig. 14.



Platin gefertigt werden, haben einen siebartig durchlöchernten Boden, auf den, falls sie nicht nur zum Trocknen, sondern (namentlich bei Platin) auch zum Glühen gebraucht werden sollen, ein flacher schalenartiger Untersatz passt. Auf dem Siebboden wird ein Asbestfilter in folgender Weise hergestellt. Erst kommt eine Lage von langfaserigem Asbest, dann kurz-faseriger Asbest, darauf ein Siebplättchen von Platin oder Porzellan und darüber wieder feinfaseriger Asbest. Der Tiegel *a* wird nun mittelst eines ganz dünnen, weiten Gummiröhres auf einem Vorstoss *b* befestigt, dessen enger Hals in den Hals eines Filtrirkolbens *c* eingesetzt wird, so dass man von dem Seitenstutzen *d* aus das Vakuum einer Filterpumpe wirken lassen kann. Man lässt zunächst destillirtes Wasser

durchgehen, um lose Fäserchen wegzuspülen, nimmt dann den Tiegel ab, trocknet ihn unter denselben Umständen wie später mit dem Niederschlage und wägt. Hierauf wird er als Filtrirtrichter benutzt, so dass der Niederschlag sich auf der Asbestunterlage ansammelt. Nach dem Filtriren und Auswaschen kommt der Tiegel wieder in den Trockenschrank, den man in diesem Falle beliebig hoch erhitzen darf, wie es der besondere Fall mit sich bringt. Will man über freier Flamme glühen, so muss man den Untersatz benutzen.

Zum Heiss-Filtriren dienen meist die bekannten Heisswassertrichter. Eine etwas abgeänderte Form derselben, zum Nachfüllen von Wasser eingerichtet, zeigt Fig. 15. Bequem ist auch die in Fig. 16 ge-

Fig. 15.

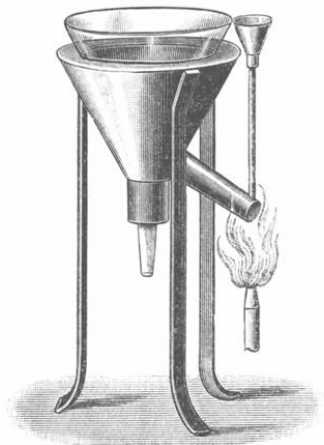
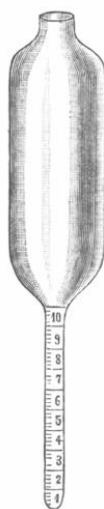


Fig. 16.



Fig. 17.



zeigte Form eines Trichters mit sehr dünner kupferner oder bleierner Schlange, die durch strömenden Wasserdampf geheizt wird.

Ganz vermieden wird die Filtration der Niederschläge durch ein Verfahren, welches zugleich das Trocknen und Glühen derselben erspart, also eine ganz enorme Zeitersparniss bedeutet, aber nur in einzelnen Fällen anwendbar ist, nämlich durch die Centrifugirmethode. Hierbei werden die Fällungen des Niederschlages in Gefässen von der Fig. 17 dargestellten Form ausgeführt, welche unten in ein enges, unten geschlossenes Rohr auslaufen. Auf diesem ist eine empirisch festgestellte Skala eingätzt, welche anzeigt, welchen Raum ein in der Flüssigkeit entstandener und noch in dieser befindlicher Niederschlag irgend einer bestimmten Substanz für eine bestimmte Gewichtseinheit einnimmt, wenn er durch Anwendung von Centrifugalkraft auf ein mög-

lichst geringes Volum gebracht worden ist. Die Skala zeigt entweder das Gewicht des Niederschlages in mg oder auch direkt die Bruchtheile von Procenten des gesuchten Bestandtheiles bei Anwendung einer bestimmten Menge der Originalsubstanz an.

Eingeführt hat sich die Centrifugirmethode namentlich für die Bestimmung von Phosphor, besonders in Eisen und Stahl, wo der Phosphormolybdänniederschlag gemessen wird; auch zu derjenigen von Harnsedimenten, Cellulose in Futtermitteln u. dgl.; noch mehr, natürlich mit Röhren von anderer Form, in abweichenden Fällen, wie zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch, des Wassergehaltes der Butter, zur schnellen Sedimentirung von bacillenhaltigen Flüssigkeiten u. dgl.

E. Trocknen und Glühen.

Das Trocknen der ausgewaschenen Niederschläge im Trichter verursacht bei Vorhandensein eines Trockenschrankes keinerlei Mühe, aber doch immer einen gewissen Aufenthalt, der in Betracht kommt, wenn das Resultat schnell abgeliefert werden soll. Man kann die Zeit des Trocknens ganz hedeutend abkürzen, wenn man den Trichter auf einem Blechkonus oder abgesprengten Becherglase direkt über einer mit der Lampe erhitzten Eisenplatte, Drahtnetz u. dgl. aufstellt, doch führt dies leicht zum Springen der Trichter. Man greift deshalb, wo es angeht, zu der ja auch für wissenschaftliche Zwecke vielfach angewendeten Verbrennung der feuchten Filter im Platintiegel.

„Man hebt zu diesem Zwecke das Filter behutsam aus dem Trichter heraus und legt es auf grobes Filtrirpapier. Indem man es auf demselben wiederholt auf neue trockene Stellen bringt und ganz gelinde drückt, gelingt es in einigen Sekunden, die anhaftende Feuchtigkeit zu einem sehr grossen Theile wegzunehmen. Das so vorbereitete Filter wird direkt in den Tiegel gebracht und in demselben verbrannt.“

„Auf diese Weise kann man ohne alles Bedenken Niederschläge wie schwefelsauren Baryt, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsauren Kalk, Kieselsäure u. s. w. behandeln.“

„Diese Methode der direkten Filterveraschung ist mindestens ebenso genau als die indirekte Methode des vorherigen Trocknens. Denn bei ersterer ist Substanzverlust, wie er beim Abnehmen des trockenen Niederschlages mit der Federfahne oder dem Platinspatel und beim Verbrennen des Filters an der Spirale oder auf dem Deckel des Tiegels vorkommt, weit mehr (sozusagen völlig) ausgeschlossen und die Verkohlung des feuchten Filters ist, wie neuere Versuche beweisen, eine vollständigere als die des trockenen, welches leicht nicht vollständig verbrennbare theerartige Verkohlungsprodukte liefert.“

„Ist der geglühte Niederschlag in seinem äusseren Aussehen verdächtig, so steht es in den meisten Fällen in der Hand des Chemikers, diesen Fehler zu korrigiren. So behandelt man geglühten schwefelsauren Baryt, welcher grau statt weiss ist, mit etwas Schwefelsäure, raucht ab und glüht abermals. Ebenso befeuchtet man pyrophosphorsaure Magnesia, welche eine kleine schwarze Stelle zeigen sollte, mit Salpetersäure (nöthigenfalls wiederholt) und glüht, bis die Masse rein weiss oder graulich-weiss ist. Es ist jedoch zu betonen, dass auch bei der direkten Verkohlung des feuchten Filters sammt Niederschlag nur in seltenen Fällen der geglühte Niederschlag in seiner Beschaffenheit etwas Abnormes zeigen wird.“

Wenn ein Niederschlag nicht schliesslich geglüht, sondern bei 100°, 110° u. dgl. getrocknet und so gewogen werden muss, so ist es sehr zeitraubend, erst das leere Filter und dann nochmals dasselbe mit Niederschlag bis zu konstantem Gewicht zu trocknen. Mehr zu empfehlen ist folgendes, von dem Verfasser schon vor vielen Jahren in technischen Laboratorien angewendetes Verfahren:

Man schneidet sich zwei Filter von derselben Stelle des Papiers und möglichst gleichem Durchmesser, legt je eines derselben auf eine Schale der feinen chemischen Wage und schneidet nun so lange mit der Scheere kleine Stückchen von dem jeweils schwereren ab, bis beide Filter sich vollkommen im Gleichgewichte halten. Alsdann filtrirt man den Niederschlag auf das Filter, welches auf der linken Schale der Wage lag, trocknet dasselbe auf Filtrirpapier vorläufig ab (wie oben beim Trocknen der Niederschläge beschrieben wurde) und stellt die beiden Filter während 1—2½ Stunden (je nach der Natur und Grösse des Niederschlages) in den Dampftrockenschrank; beim Wägen wird das leere Filter als Tara für das volle auf die rechte Wagschale gelegt.

In Westeregeln hat man (nach Mittheilung von Herrn G. Stroof) gefunden, dass die bei 120° getrockneten Filter beim späteren Auswaschen mit Alkohol und Trocknen auf 110°, wie es bei den Pottaschanalysen vorkommt, um mehrere Milligramm an Gewicht zunehmen. Durch Versuche hat man festgestellt, dass bei Anwendung von 90 ccm Alkohol zum Auswaschen diese Gewichtszunahme 5 mg beträgt, was man vom Kaliumplatinchlorid abzieht.

Rüdorff (Z. f. angew. Ch. 1890, 633) empfiehlt, das leere Filter in einem cylindrischen Wägegläschen 30 Minuten lang im Trockenschrank zu halten, den Deckel aufzusetzen, 30 Minuten lang (nicht im Exsikkator) abzukühlen, 10 Minuten lang in der Wage stehen zu lassen; es wird dann gewogen und nachdem es den Niederschlag empfangen hat, genau ebenso lange erwärmt und abkühlen gelassen, ehe man wieder wägt.

Das Glühen geschieht auch in Fabriklaboratorien in Platintiegeln, wenn es sich um Wägen auf der chemischen Wage handelt; dabei wird am besten eine feste Tara benutzt (s. S. 24). Das Glühen grösserer Mengen von Substanz, wo man nicht auf das einzelne Milligramm zu gehen braucht, zu Wasserbestimmungen u. dgl., kann in blanken Eisenschalen vorgenommen werden.

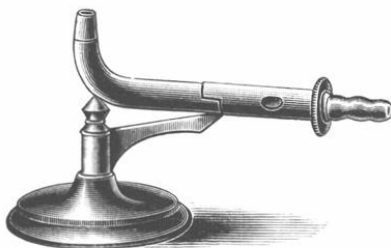
„Erwähnt sei hier noch, dass der Praktiker den Tiegel, falls nicht eine hygroskopische Substanz vorliegt, nach dem Glühen in der Regel nicht im Exsikkator, sondern auf dem Drahtdreiecke oder einem Marmorblock u. dgl. erkalten lässt und dass ebenso auch das Anfassen des kalten Tiegels mit den sauberen Fingern statt mit der Tiegelzange erfolgen kann.“

„Zum Reinigen der Platintiegel empfehle ich feinen Sand („Seesand“) mit gewöhnlicher konc. roher Salzsäure anzurühren und, nach wiederholtem Abgiessen der überschüssigen Säure, von der mit Säure durchfeuchteten Sandmasse mittels eines Glaslöffelchens etwas in den zu reinigenden Tiegel zu bringen und denselben damit abzureiben. Die Reinigung vollzieht sich auf diese Weise rasch und die Platinsachen halten sich stets vollkommen blank.“

F. Erhitzungsvorrichtungen.

Wo man Gas zur Verfügung hat, ist natürlich dieses dem Chemiker von seiner Studienzeit vertraute, zugleich bequemste und reinlichste Erhitzungsmittel allen übrigen vorzuziehen. Den Bunsenbrenner hier zu beschreiben, ist überflüssig; doch seien hier, als weniger allgemein bekannt, folgende Specialbrenner angeführt:

Fig. 18.



1. Der Brenner mit horizontal abgelenktem Rohr (Fig. 18), in Frankreich als Berthelot-Brenner bezeichnet. Man hat auch solche Brenner, die um ein Charnier drehbar sind. Ihr Vortheil in gewissen Fällen leuchtet ein; namentlich da, wo leicht Ueberkochen eintreten

kann und da, wo nicht genügend Raum in der Höhe für einen Bunsenbrenner vorhanden ist.

2. Der Müncke-Brenner (Fig. 19) eignet sich namentlich zum Ersatz des Erhitzens im Gasgebläse. Man kann damit leicht in wenigen Minuten Soda zum Schmelzen bringen, also Silikataufschliessungen und

Fig. 19.

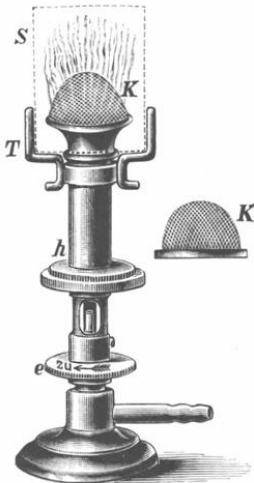


Fig. 20.

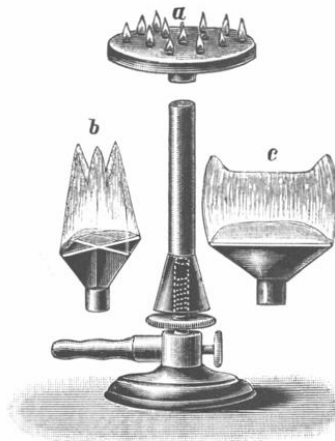
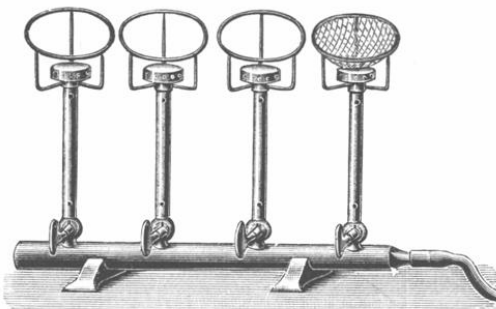


Fig. 21.



ähnliche Operationen ohne Gebläse vornehmen, wobei auch nicht so leicht ein mechanisches Fortreissen von Substanz, wie beim Gebläse, vorkommt.

3. Der Teclu-Brenner in seinen grösseren Formen hat denselben Effekt wie der vorgenannte und gestattet durch seine verschiedenen Aufsätze auch Erhitzung in milderer Form (Fig. 20).

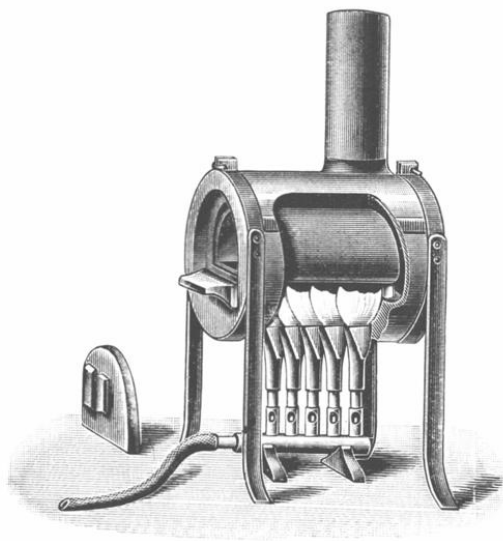
4. Der Mehrflammen-Brenner, von dem Fig. 21 eine der vielen

Formen zeigt, dient sowohl zum Erhitzen von Röhren als auch zu der gleichzeitigen Erhitzung mehrerer Gefässe, von denen jedes einzelne besonders regulirt werden muss.

Eine Form desselben (nach Wiessnegg) zeigt sich auch in Fig. 22, wo er zur Erhitzung einer Muffel dient. Dieser Apparat, der für eine Menge von Zwecken im analytischen Laboratorium sehr gute Dienste leisten kann, ist in Deutschland (natürlich abgesehen von Probirlaboratorien) nicht so sehr verbreitet, wie er es verdient.

Die Fletcher-Gasöfen, in ihren mannigfachen Formen, dienen mehr für präparative Zwecke als für Analysenoperationen, können aber

Fig. 22.



doch bei gewissen technischen Prüfungen sehr gute Verwendung finden. Für hohe Temperaturen, bis zur vollsten Weissglut, dienen die Gasöfen von Perrot (Fig. 23), von Seger, von Rössler und viele andere.

In Fällen, wo man nicht mit der nackten Flamme erhitzen darf, sind dem analytischen Chemiker die Drahtnetze vertraut, neuerdings auch die Asbestpappe. In technischen Laboratorien, wo viele Gefässe auf einmal zu erhitzen sind, ist ein flacher Eisenkasten, mit einigen mm Sand bedeckt, sehr bequem; fast noch besser ist ein Doppelblech ohne Sand, d. h. zwei Schwarzblechscheiben, die durch Nieten im Abstände von ca. 5 mm von einander gehalten werden und die dadurch ein Heissluftbad ergeben. Diese Vorrichtungen dienen zum Erhitzen auf 110–200° oder auch darüber; wo man nicht über 100° zu

Fig. 23.

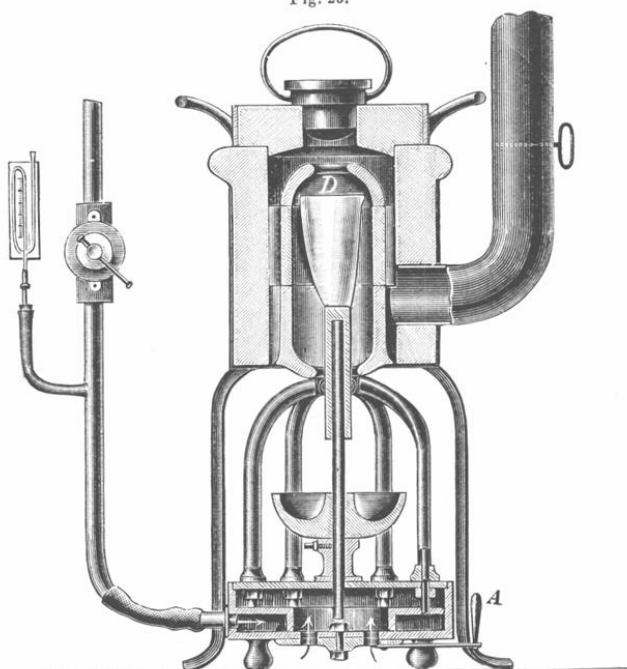
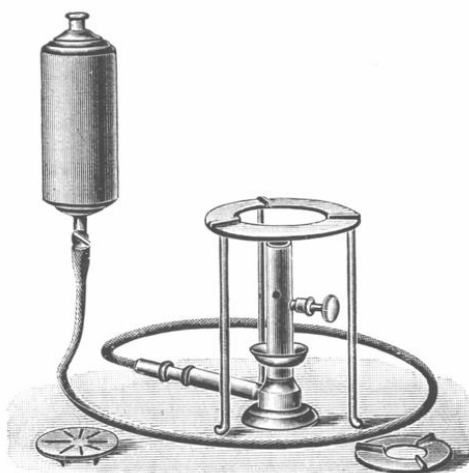


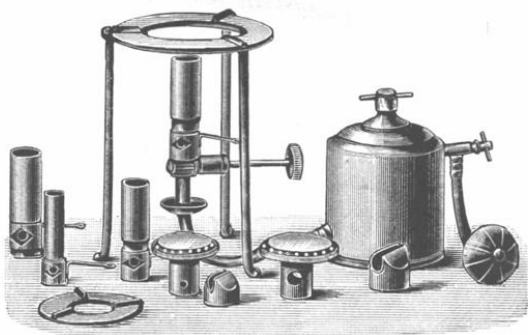
Fig. 24.



gehen braucht, ist ein flacher Kasten als Dampfbad in den meisten Fabriken leicht anzubringen, den man für noch gelindere Erhitzung, durch Bedecken mit ein wenig Sand in ein Sandbad umwandeln kann. Dies eignet sich namentlich zum Digeriren mit niedrig siedenden, feuergefährlichen Flüssigkeiten (Alkohol, Benzol, Aether etc.).

Viel weniger bequem haben es die Fabriklaboratorien, denen kein Gas zur Verfügung steht. Früher musste man sich mit der Berzelius'schen Spirituslampe, mit Holzkohlenöfen u. dgl. schlecht und recht helfen. Man besitzt aber neuerdings Vorrichtungen, welche mit anderen Brennmaterialien genügende Hitzegrade hervorbringen. Hiervon seien er-

Fig. 25.



wähnt: der Spiritus-Bunsenbrenner, Fig. 24 (a. v. S.), der Benzinbunsenbrenner von Barthel, Fig. 25, u. s. w. Selbst Röhrenöfen für organische Elementaranalysen mit Benzinfeuerung bekommt man jetzt in den Apparatenhandlungen, die absolut gefahrlos sein und eine höhere Hitze als Gasöfen geben sollen.

Henri St. Claire Deville hat einen Universalofen für schweres Mineralöl als Brennstoff konstruirt (gebaut von Wiessnegg in Paris), der als Muffelofen, Röhrenofen und Tiegelofen dient und eine Temperatur von 1300° giebt.

Mit Koks kann man in passenden Zug- oder Gebläseöfen natürlich noch weiter kommen. Eine Beschreibung dieser, sowie die elektrischen Oefen fällt ausserhalb des Rahmens dieses allgemeinen Theiles.

G. Maassanalyse¹⁾.

Zu dieser im weiteren Sinne gehört erstens das, was als „Titriranalyse“ oder Maassanalyse im engeren Sinne bezeichnet wird, d. h., die mit Flüssigkeiten zur Analyse von Flüssigkeiten und festen Substanzen ausgeübten volumetrischen Methoden, zweitens die gasvolumetrischen Methoden, d. h. diejenigen, bei denen die Bestimmung eines Bestandtheiles einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers durch Entwicklung und Messung eines Gases ausgeführt wird; drittens die Gasanalyse selbst.

Alle drei Arten der Maassanalyse werden im weitesten Maasse sowohl für wissenschaftliche als für technische Zwecke angewendet. Sehr viele Methoden sind beiden Zwecken gemeinsam dienlich, andere sind speciell für technische Zwecke ausgearbeitet worden und werden bei den betreffenden Einzelkapiteln beschrieben. Die (von Clemens Winkler zuerst als solche begründete) technische Gasanalyse wird in einem besonderen Abschnitte behandelt werden.

Für alle Zweige der Maassanalyse gilt selbstverständlich das Erforderniss, dass die dabei verwendeten Gefässe richtig eingetheilt seien, ganz analog jenem ersten Erforderniss für die Gewichtsanalyse, dass Wage und Gewichte richtig sein müssen. Während aber die Kontrolle der letzteren längst allgemein üblich und auch sehr schnell auszuführen ist, und wohl kein dieses Namens würdiger Chemiker unserer Generation je mit nicht justirten Gewichten gearbeitet hat, so ist es vermuthlich nicht die Regel, sondern die Ausnahme, dass die Apparate für alle Arten der Maassanalyse im Laboratorium, vor allem dem des technischen Chemikers, auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Man kauft die Apparate ein (wobei recht häufig die Fabrikleitung in erster Linie auf den billigsten Preis sieht) und nimmt auf Treu und Glauben an, dass sie genau ausgemessen und eingetheilt seien. Grosse Werthe, aber auch der Ruf und die Stellung eines Fabrikdirektors oder Fabrikchemikers, der für die Qualität der verkauften Waare Garantie leisten muss, hängen dann davon ab, dass ein gänzlich unbekannter Arbeiter, der in einem Thüringischen Gebirgsdorfe, manchmal vielleicht für Hungerlohn, arbeitet, seine Arbeit mit vollster Gewissenhaftigkeit und Sachverständ-

¹⁾ Für nähere Belehrung, sowohl in elementarer Beziehung wie für verschiedene Einzelheiten, sei verwiesen auf Mohr-Classen, Lehrb. d. chem. analytischen Titrirmethode, 7. Aufl., 1896 und Clemens Winkler, Prakt. Uebungen in der Maassanalyse, 2. Aufl. 1898. Im vorliegenden Werke sind allerdings eine grössere Anzahl von eigenen, für den Praktiker beachtenswerthen Beobachtungen und so manche von den obigen Werken abweichende Ansichten enthalten, welche nebst Berücksichtigung der neueren Litteratur zur Behandlung des Gegenstandes in dem vorliegenden Umfange geführt haben.

niss ausgeübt hat. Allerbestenfalls wendet man die Vorsicht an, die Sachen von einer „renommirten“ Handlung zu kaufen, aber auch da kamen jedenfalls früher notorisch oft genug Irrthümer ganz schwerer Natur vor, wenn auch seltener als bei der billigen Engros-Waare. Erst seit wenig Jahren hat man die Möglichkeit, amtlich geaichte chemische Maassgefässe zu kaufen, deren Preis freilich ihre allgemeine Anwendung bisher kaum zulässt.

Eine gewisse, aber unbedingt nicht ausreichende Entschuldigung für diese merkwürdige Fahrlässigkeit so vieler ausübender Chemiker ist der Umstand, dass die Kalibrirung, bezw. Korrektion eines Satzes von gläsernen Messgefässen eine viel langwierigere Arbeit als die Kontrolle einer Wage und eines Gewichtssatzes ist, und dass die erstere Operation grade genaue Wagen und Gewichte verschiedener Arten voraussetzt, die in manchen technischen Laboratorien, welche sie sonst nicht nöthig haben, gar nicht vorhanden sein mögen. Aber diese Arbeit darf eben nicht gescheut werden, wenigstens für den Theil der Instrumente, welche zu Analysen für den äusseren Verkehr dienen, während die für die Betriebskontrolle, namentlich in den Händen von Empirikern, dienenden Apparate allerdings meist keine solche Garantie der Genauigkeit beanspruchen, und man hier billige Apparate anwenden kann, die man immerhin einer gewissen Kontrolle unterwerfen sollte, wenn auch keiner eigentlichen Kalibrirung.

Die Kalibrirung von Maassgefässen sollte immer mit einer Flüssigkeit derselben Art ausgeführt werden, wie die, mit der sie im Gebrauche zu füllen sind, um die Benetzbarkeit, den Meniscusfehler u. s. w. immer unter gleichen Umständen zu beobachten. Jedenfalls wird man für Quecksilberfüllung bestimmte Gasapparate nur mit Quecksilber, dagegen Büretten, Pipetten, Messkolben mit Wasser kalibriren, welch' letzteres in seinem Verhalten von den stets sehr verdünnten Titirflüssigkeiten meist nur unwesentlich abweichen wird.

Selbstverständlich muss bei der Kalibrirung genaue Rücksicht auf die Temperatur genommen werden. Ein Gefäss, das bei 4° bis zu einer Marke genau 1000 g Wasser fasst, wird bei höheren Temperaturen erheblich weniger fassen, da die Ausdehnung des Wassers durch diejenige des Glases lange nicht kompensirt wird. Wenn man komplicirte Umrechnungen vermeiden will, so muss man die Kalibrirung bei derselben Temperatur vornehmen, wie diejenige, bei der das Gefäss später praktisch gebraucht werden soll, oder doch bei einer davon nur so wenig abweichenden, dass man keinen merklichen Fehler begeht. Dies hat dahin geführt, dass Mohr als Einheit für die Titirmethoden statt des wirklichen Liters, d. h. des Raumes, den 1000 g Wasser bei 4° einnehmen, den Raum gewählt hat, den 1000 g Wasser bei 14° R. = 17,5° C. ein-

nimmt, eine Grösse, die man als „Mohr'sches Liter“ bezeichnet. Andere wählen aber 15° C., und viele wollen von dem in der reinen Wissenschaft natürlich immer festgehaltenen wirklichen, bei 4° C. bestimmten Liter nicht abgehen. An sich wäre es ganz gleichgiltig, was als Einheit gewählt wird, so lange eben alles auf diese bezogen wird, Messflaschen, Pipetten, Buretten u. s. w.; grade wie auch nicht die mindeste Unbequemlichkeit daraus entsteht, dass das Meter der Archive nicht wirklich gleich dem Zehnmillionstel des Erdquadranten ist, da eben alle Völker sich nach dem in Paris niedergelegten Normalmeter richten. Ebenso ist auch die Einheit des Gewichtes nur eine künstliche, das Kilogramme des archives, und dessen Beziehung zum Maasssystem ist erst in der allerneuesten Zeit wieder korrigirt worden, so dass man sagen kann, das Liter, als Raum, den ein Kilogramm Wasser im luftleeren Raum gewogen bei 4° einnimmt, ist gar nicht genau identisch mit dem wirklichen Kubikdecimeter.

Der Vorschlag von Mohr, lieber der Bequemlichkeit wegen als „Liter“ für Maassanalyse mit Flüssigkeiten den Raum anzusehen, den 1000 g Wasser, an der Luft gewogen, bei 17,5° einnehmen, hat also seine Berechtigung und leidet nur an dem Uebelstande, dass für gasanalytische und gasvolumetrische Zwecke denn doch immer auf das richtige Kubikdecimeter zurückgegriffen werden muss, und demnach nicht ein und dasselbe Gefäss für Titirzwecke und Gasanalyse angewendet werden kann, was aber höchst selten in Frage kommen wird.

Leider ist die von Mohr gewünschte allgemeine Uebereinstimmung für den hier vorliegenden Fall noch nicht vorhanden. Der 2. internationale Kongress für angewandte Chemie in Paris (1896) hat auf Antrag des Vereins deutscher Chemiker beschlossen, als Einheit des Volums das wahre Liter mit seinen Unterabtheilungen aufzustellen. Dies involvirt ja nicht, dass die Kalibrirungen bei 4° vorgenommen werden müssen, was praktisch undurchführbar wäre, sondern nur, dass man sie auf diese Temperatur zurückführt. Auch verhindert es nicht, dass bei der Herstellung und Aichung der Gefässe eine andere Temperatur als Gebrauchstemperatur zu Grunde gelegt werde. Diese ist nach den Vorschriften der deutschen Normal-Aichungs-Kommission von 1893¹⁾ 15° C.; der Pariser Kongress stellt die Temperaturen 0°, 15°, 17,5° und 20° zur Wahl, was freilich für die Reduktion der Ablesungen auf Normaltemperatur Tabellen voraussetzt, die erst von einer internationalen Kommission auszuarbeiten wären.

So, wie die Sache heut steht, bedeutet aber die Aichung nach den Vorschriften der deutschen Reichskommission, dass ein Literkolben bis

¹⁾ Jahresb. f. chem. Techn. für 1893 S. 1176 ff.

zur Marke bei 15° C. wirkliche 1000 ccm hält, entsprechend einer Menge Wasser, welche im luftleeren Raume das Gewicht von 999,126 g hat; alle übrigen Gefässe sind natürlich in gleicher Weise geaicht.

Aus den erwähnten Vorschriften, die am 2. September 1897 durch eine weitere Verfügung ergänzt und theilweise abgeändert wurden¹⁾, sei im Folgenden ein Auszug gegeben, der alles enthält, was für die Nachprüfung und den praktischen Gebrauch der geaichten Gefässe von Wichtigkeit ist, unter Fortlassung der zahlreichen Vorschriften für Anfertigung der Geräthe, die nur den Fabrikanten derselben angehen.

Es werden in Deutschland zu amtlichen Aichungen zugelassen: Für eine einzige Maassgrösse ohne Eintheilung: Kolben und Vollpipetten; mit Eintheilung in gleich grosse Raumtheile: Messcylinder, Büretten, Ueberlaufpipetten, Gefässe für Zuckeruntersuchung und Messpipetten für Zähigkeitsmesser. Der Raumgehalt kann sich entweder auf Einguss in das trockene Gefäss oder auf Ausfluss unter Voraussetzung einer gleichförmigen Benetzung der Gefässwände beziehen. Als unvermeidliche Benetzung gilt das, was zurückbleibt, wenn man a) bei durch Umkehren zu entleerenden Gefässen dieses, schräg gehalten, eine Minute abtropfen lässt und den letzten Tropfen abstreicht; b) Pipetten ganz oder bis zur unteren Strichmarke frei auslaufen lässt, während das Auslaufrohr beständig die Wandung des die Füllung aufnehmenden Gefässes berührt und dann noch $\frac{1}{4}$ Minute nachlaufen lässt; c) bei Büretten und Messpipetten, wenn die nöthige Menge ausgelaufen ist, den letzten Tropfen abstreicht und vor der Ablesung noch 2 Minuten wartet²⁾. Bei allen Messgeräthen gilt als Ablesungsstelle der tiefste Punkt des Flüssigkeits-Meniscus. Die Auslaufspitzen sollen gerade, dünn ausgezogen, mit ebener und glatter Mündung (die etwas eingezogen sein darf) versehen sein. Die zulässigen Fehlergrenzen (stets nach oben oder nach unten zu verstehen) sind

bei Kolben auf Ausguss, Inhalt					2 l			= 1	ccm
-	-	-	-	-	von 1	bis einschl.	0,5	= 0,6	-
-	-	-	-	-	-	0,5	-	0,3	= 0,3
-	-	-	-	-	-	0,25	-	0,1	= 0,2
-	-	-	-	-	-	0,05	-		= 0,1

bei Kolben auf Einguss die Hälfte dieser Werthe;

¹⁾ Jahresb. f. chem. Techn. 1897, 1146 ff.

²⁾ Nach Jul. Wagner (s. u.) genügt bei Glashahnbüretten eine gesammte Auslaufzeit von 70 Sec., bei Quetschhahnbüretten 45 Sec. Pipetten könne man viel genauer entleeren, als bei den amtlichen Vorschriften vorausgesetzt sei, sehr genau, aber etwas ermüdend (?) durch Bestimmung zwischen 2 Marken, genau genug auch durch Ausblasen.

bei Vollpipetten von	1	bis einschl.	2	ccm	.	.	0,01	ccm
-	-	-	2	-	-	10	-	0,02 -
-	-	-	10	-	-	30	-	0,03 -
-	-	-	30	-	-	75	-	0,05 -
-	-	-	75	-	-	200	-	0,1 -

Bei Ueberlaufpipetten (d. h. solchen, deren Raumgehalt oben durch den Rand des Ansaugrohres selbst begrenzt ist) gelten bis 200 ccm dieselben Fehlergrenzen; bei grösseren betragen sie:

bei mehr als	200	bis einschl.	500	ccm	0,2	ccm			
-	-	-	500	-	-	1000	-	0,3	-
-	-	-	1000	-	-	2000	-	0,5	-

(In Bezug auf Kolben für Zuckeruntersuchungen und Zähigkeitsmesser sei auf das Original, Jahresb. f. chem. Techn. 1897, 1147 f., verwiesen, für Saccharimeter ebenda S. 1150.)

Bei Büretten und Messpipetten darf der Fehler des gesammten Raumgehaltes höchstens betragen:

	bei	1	bis	einschl.	2	ccm	0,01	ccm	
bei	mehr	als	2	-	-	10	-	0,02	-
-	-	-	10	-	-	30	-	0,03	-
-	-	-	30	-	-	50	-	0,05	-
-	-	-	50	-	-	100	-	0,1	-

Bei Messcylindern (Messgläsern) gleicher Grösse auf Einguss das Doppelte, auf Ausguss das Vierfache; ferner bei Messcylindern auf Einguss

bei mehr als	100	bis einschl.	200	ccm	0,5	ccm			
-	-	-	200	-	-	500	-	1,0	-
-	-	-	500	-	-	-	-	2,0	-

Bei Messgläsern auf Ausguss das Doppelte. Bei Messgläsern auf Einguss darf der Fehler derjenigen Raumes, welcher in 10 aufeinanderfolgenden kleinsten Theilabschnitten enthalten ist, an keiner Stelle der Eintheilung mehr betragen als

1	ccm	bei Eintheilung in	10	und	5	ccm
0,4	-	-	-	-	2	-
0,2	-	-	-	-	1	-
0,1	-	-	-	-	0,2	-

bei Messgläsern auf Ausguss das Doppelte dieser Beträge; bei den Büretten und Messpipetten mit Eintheilungen in 0,01 bis einschliesslich 0,2 ccm nicht mehr als ein Drittel eines kleinsten Theilabschnittes, bei den anderen nicht mehr als ein Viertel. Der im Mehr oder Minder zuzulassende Fehler für den von jedem Striche abgegrenzten Rauminhalt, sowie für den Raumgehalt, welchen zwei Striche zwischen einander abgrenzen, darf nicht grösser sein als die Hälfte des zulässigen Fehlers des Gesamttraumgehaltes, falls es sich um weniger als die Hälfte des

Gesamtraumgehaltes handelt, und nicht grösser als der ganze Betrag dieses Fehlers, falls die Hälfte oder mehr des Gesamtraumgehaltes in Frage kommt. Die Aichgebühren betragen bei Messgeräthen ohne Eintheilung 30 Pf., bei solchen mit Eintheilung 80 Pf., für blosse Prüfung für jede geprüfte Stelle 10 Pf.

Die Beschlüsse des Pariser Kongresses von 1896 (vgl. S. 41, Bericht darüber im Jahresb. f. chem. Techn. 1896, 1166) stimmen mit den deutschen amtlichen Vorschriften im Wesentlichen überein.

Leider sind bisher die amtlich geaichten Gefässe noch sehr theuer, viel theurer als um den Betrag der Aichkosten, und dies steht ihrem allgemeinen Gebrauch noch sehr im Wege. Zu bedauern ist auch, dass für gasvolumetrische Apparate (Nitrometer, Azotometer u. s. w.) eine amtliche Aichung noch nicht besteht.

Nach Julius Wagner („Maassanalytische Studien“, Habilitationsschrift, Leipzig, 1898) kommen auch in den amtlich geaichten Geräthen zuweilen noch unstatthafte Fehler vor. Auch seien die amtlich zulässigen Fehlergrenzen viel zu gross, und könnten unschwer verringert werden. Die erste Genauigkeitsklasse soll nur Pipetten und Messkolben umfassen, die auf $\pm 0,5\%$ richtig seien; die höchste Fehlergrenze solle $\pm 0,1\%$ sein, und weniger genaue Instrumente einer geringeren Klasse überwiesen werden. Büretten kann man unmöglich durch Theilung genügend justiren; sie sollen daher gleichmässig getheilt und dann kalibriert werden, um sie mit einer Korrektionsstabelle zu gebrauchen. Bei der Kalibrirung muss jede gemessene Stelle auf $\pm 0,1$ mm richtig sein und im Bereiche jedes ccm eine geaichte Stelle liegen. Obiges ist allerdings in erster Linie für wissenschaftliche Zwecke zu beachten.

Ganz zu ersparen ist dem technischen Chemiker also auch heut die Kalibrirung von Messgefässen nicht; abgesehen von dem Falle, wo der Kosten wegen ungeaichte Büretten u. s. w. angeschafft werden, wird man für wichtige und für specielle Fälle doch eine noch genauere Kalibrirung vornehmen müssen, als sie durch die amtlich gestatteten Fehlergrenzen der geaichten Gefässe verbürgt ist. Diese Operation ist ja auch leicht genug, nur etwas zeitraubend bei durchgetheilten Gefässen (Büretten und Messpipetten). Grössere Messkolben prüft man auf einer hinreichend tragfähigen, noch 0,1 oder besser 0,05 g anzeigenden Tarirwage. Für alle übrigen Zwecke dient die feine Analysenwage und ein Wägegläschen mit Glasstöpsel. Man lässt den Inhalt der Vollpipetten auf einmal, denjenigen der Büretten und Messpipetten in Portionen von 2—10 ccm je nach der erforderlichen Genauigkeit in das Wägegläschen einlaufen, wobei stets die S. 42 gegebenen Vorschriften in Bezug auf die Haltung der Pipette, das Abstreichen und die für Nachlaufen abzu-

wartende Zeit zu beobachten sind, und wägt diese Beträge aus. Das (destillirte) Wasser muss dabei so nahe wie möglich die Normaltemperatur (also 15°) nach den deutschen amtlichen Vorschriften besitzen. Die Operation wird mindestens zweimal, bei grösseren Abweichungen öfter gemacht und aus den Mittelresultaten eine Korrektionstabelle zusammengestellt. Bei Messkolben und Vollpipetten wird besser die Marke, dem gefundenen richtigen Werthe entsprechend, geändert.

Wo viele Kalibrirungen vorzunehmen sind, kann man die zeitraubenden Wägungen durch Messung mittels zuverlässiger Normalmessgeräthe ersetzen, wofür eine Anzahl specieller Apparate konstruirt worden sind, z. B. von Ostwald.

Selbstverständlich sollten beim praktischen Gebrauche die Maassflüssigkeiten immer dieselbe Temperatur wie bei der Kalibrirung (Aichung) haben. In dieser Beziehung wird die Aichung bei $17,5^{\circ}$ oder 20° von vielen der amtlichen deutschen bei 15° vorgezogen, weil sie der gewöhnlichen Temperatur der Laboratorien näher komme. Kleinere Abweichungen von der Normaltemperatur haben nichts zu bedeuten, weil sie in die sonstigen Fehlergrenzen fallen, aber ganz bedeutende Fehler werden doch gemacht, wenn man etwa in einem nur $8-10^{\circ}$ warmen oder noch kälteren Lokale arbeiten muss, was in Fabriklokalen im Winter oft vorkommt, oder andererseits, wie es in den besten Laboratorien unvermeidlich ist, im Sommer die Temperatur auf 25° oder darüber steigt. In solchen Fällen, d. h. wenn die Temperatur mehr als $2-3^{\circ}$ von der normalen abweicht, sind Korrektionen ganz unvermeidlich. Für die allermeisten Fälle genügt es, wenn man diesen Korrektionen die Volumänderung des destillirten Wassers zu Grunde legt; wo es auf die grösste Genauigkeit ankommt, wird man die von Alfred Schulze (Zeitschr. anal. Ch. 21, 167) für eine Anzahl von Normalflüssigkeiten ausgearbeiteten Tabellen benutzen.

Zur Korrektion für die Ablesungen bei Temperaturen über 15° giebt Jul. Wagner folgende bequeme Tabelle, welche zeigt, um wieviel die Ablesungen bei $15-25^{\circ}$ Lufttemperaturen zu korrigiren sind. Die Zahlen dieser Tabelle bedeuten Hunderstel von Kubikcentimetern und gelten für destillirtes Wasser oder verdünnte Normalösungen.

t =	Abziehen in $\frac{1}{100}$ ccm		
	für je 1 ccm	für je 10 ccm	für je 20 ccm
16°	0,015	0,2	0,3
17°	0,031	0,3	0,6
18°	0,047	0,5	0,9
19°	0,065	0,7	1,3
20°	0,084	0,8	1,7
21°	0,100	1,0	2,0
22°	0,125	1,3	2,5
23°	0,146	1,5	2,9
24°	0,168	1,7	3,4
25°	0,191	1,9	3,8

Diese Tabelle gilt für die Ausdehnung des destillirten Wassers. Nach den Bestimmungen von Alfred Schulze (S. 45) weichen Zehntelnormallösungen von den Werthen für dest. Wasser nur unbedeutend ab, aber bei $\frac{1}{10}$ Normallösungen können die Differenzen das Doppelte bis Vierfache der für Wasser geltenden Werthe betragen. Bei Anwendung solcher Lösungen werden also schon ganz merkliche Fehler begangen, wenn man sich nicht ganz nahe an der Normaltemperatur hält, bei der die Lösungen eingestellt waren. Bei Normalsalzsäure z. B., die bei 15° eingestellt war, muss man bei 10° gemachte Ablesungen mit 0,9991, bei 20° gemachte Ablesungen mit 1,0011 dividiren, wenn man nicht einen Fehler von $\pm 0,1$ Proc. machen will. Bei Normalschwefelsäure wäre der Fehler schon etwa $1\frac{1}{2}$ mal grösser als bei destillirtem Wasser.

Fig. 26.



Instrumente für Maassanalyse.

Diese, also Messkolben, Messcylinder, Pipetten, Büretten sind jedem technischen Chemiker bekannt. Eine ausführliche Beschreibung ihrer verschiedenen Formen mit zahlreichen Abbildungen findet sich als erster Abschnitt des Mohr-Classen'schen Lehrbuches der chem. analyt. Titrimethode. Hier seien nur einige für technische Laboratorien speciell beachtenswerthe Punkte hervorgehoben.

Von den verschiedenen Arten von Büretten ist die zugleich billigste und zweckmässigste diejenige ohne metallenen Quetschhahn mit Glasstäbchenverschluss, wie sie in Fig. 26 gezeigt sind.

Beim Zusammendrücken an der Stelle, wo das Glasstäbchen *a* liegt, nimmt das Kautschukrohr die in Fig. 27 gezeigte Form an, lässt also an beiden Seiten Kanäle für die Flüssigkeit. Man erlangt bald damit solche Uebung, dass man beliebig schnell oder langsam auslaufen lassen kann. Diese gar nichts kostende Vorrichtung ist viel dauerhafter als alle die verschiedenen Formen von Quetschhähnen nebst den dazu gehörigen Kautschukröhren. Wäre Mohr, statt auf seinen Quetschhahn, auf diese (erst viel später aufgekommene) Form gekommen, so hätte er sie gewiss mit noch grösserem Eifer und Erfolg als seinen Quetschhahn verbreitet. Man kann sogar dieselbe Form von Abschlüssen für gasanalytische Zwecke brauchen, besonders bei Orsat-Apparaten, statt der theuren und zerbrechlichen Glashähne.

Fig. 27.



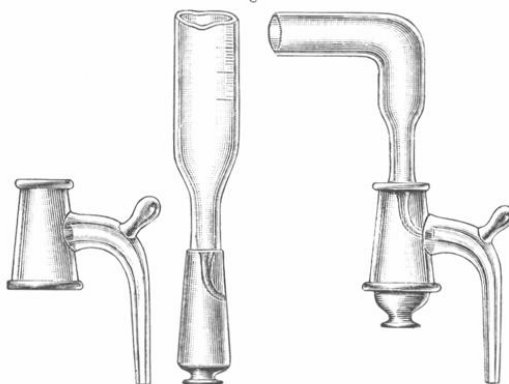
Von den für Chamäleon und Jodlösung doch nicht entbehrlichen Glashahnbüretten sind nur diejenigen mit seitlichem Hahn brauchbar.

Zweckmässig erscheint auch die von Desaga neuerdings gelieferte Form, bei welcher ein umgekehrter Hahn vorhanden ist, dessen Oeffnung und Schliessung durch Drehung der Hülse um die an dem Bürettenrohr angeschmolzene Achse geschieht (Fig. 28), so dass nicht, wie bei den gewöhnlichen Glashähnen, der Schlüssel herausfallen kann.

Das Ablesen der Büretten kann für die Betriebskontrolle in Fabriken meist ohne besondere Vorsichtsmaassregeln erfolgen. Für feinere Laboratoriumsarbeit sind jedoch solche unerlässlich. Von solchen seien folgende angeführt.

Nach den Vorschriften der Kaiserl. Normal-Aichungs-Kommission (1893) sollen die Marken für die Theilungen mindestens die Hälfte der

Fig. 28.



Glaswand umfassen, sie also voll oder zu $\frac{3}{5}$ umfassen. Hierdurch lässt sich die Parallaxe beim Ablesen allerdings vermeiden; es sind aber gegen diese Vorschrift technische Bedenken erhoben worden.

Sehr häufig wird die Ablesung nach dem Vorschlage von Fresenius dadurch unterstützt, dass man ein in der unteren Hälfte geschwärztes Blatt Papier so hinter die Bürette hält, dass die Grenzlinien zwischen Schwarz und Weiss einige Millimeter unter dem Meniscus liegt, der dann dunkel und scharf begrenzt erscheint. Am besten versteht man das Blatt mit Schlitzfen, um es über die Bürette zu streifen.

Die Büretten nach Schellbach sind mit zwei schmalen weissen Längsstreifen in der Hinterwand versehen, durch welche an der Meniscusgrenze eine feine Spitze entsteht, welche man zur Ablesung verwerthet.

Am meisten zu empfehlen ist der Gebrauch eines Schwimmers, freilich nicht des von Erdmann erfundenen cylindrischen Schwimmers,

der nicht allein durch sein häufiges Steckenbleiben, besonders beim Aufüllen der Büretten, viel Aergerniss bereitet, sondern auch durch seine häufige Schiefstellung und vor Allem durch das ungleiche kapillare Aufsteigen der Flüssigkeit zwischen seiner Aussenwand und der Innenwand der Bürette die von ihm erhoffte grössere Genauigkeit der Ablesung ganz illusorisch macht, und der daher wohl von der Mehrzahl der Chemiker auf die Länge nicht benutzt wird.

Um so empfehlenswerther ist der in Fig. 29 gezeigte, lange nicht genügend bekannte Kugelschwimmer, der sich niemals klemmt und bei dem die Kapillaritätswirkungen fortfallen. Er muss unten so be-

Fig. 29.

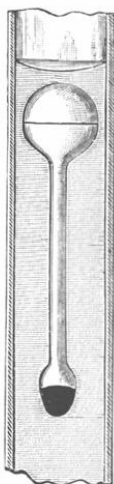


Fig. 30.



lastet sein (mit Quecksilber), dass er ganz senkrecht schwimmt. Diesen Schwimmer kann man überall anwenden, ausser für concentrirte Chämäleonlösung (bei $\frac{1}{10}$ N.-Lösung ist er noch brauchbar). Für diese ist der von Rey¹⁾ angegebene Doppelschwimmer, Fig. 30, brauchbar, bei dem die obere Kugel über die Flüssigkeit herausragt. Der Strich ist auf dieser angebracht und wird also die Ablesung nicht innerhalb der dafür zu dunklen Flüssigkeit, sondern darüber gemacht. Diese Art Schwimmer verträgt wegen des Obergewichtes ausserhalb der Flüssigkeit nur eine sehr geringe Belastung am unteren Ende und ist deshalb nicht so leicht genau senkrecht zu halten.

Mittels des Schwimmers kann auch ein wenig Geübter mindestens die doppelte Genauigkeit wie ein Geübter ohne denselben erreichen²⁾.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2098.

²⁾ Jul. Wagner (a. a. O.) bezweifelt zwar den Nutzen von Schwimmern „gleichviel welcher Konstruktion“, aber ohne dafür irgend welche Belege zu

Selbst ein Anfänger wird damit noch Viertel der kleinsten Theilungen ablesen können, also z. B. bei Theilung in Zehntel-cm: 1,00—1,02—1,05—1,07—1,10 u. s. w. Ein Geübterer vermag bei hinreichend feinen Strichen auf dem Schwimmer selbst Zehntel der kleinsten Theilungen abzuschätzen, also im eben erwähnten Falle auf Hundertstel cm abzulesen. Dazu wird man allerdings, um sicher zu gehen, eine Lupe oder noch besser ein Ablesefernrohr verwenden; illusorisch wird aber diese Genauigkeit, wenn die Bürettenfehler zu gross sind, oder wenn die Theilstriche dafür zu grob und ungleichförmig sind, was häufig genug der Fall ist. Darum ist auch die von Prinzl vorgeschlagene Nonius-Theilung des (Erdmann'schen) Schwimmers, so unanfechtbar diese Verbesserung im Princip ist, kaum in weiteren Gebrauch gekommen, auch wohl grade, weil sie nur auf cylindrische Schwimmer anwendbar ist, deren Uebelstände oben erwähnt worden sind.

J. Bergmann (Zsch. angew. Ch. 1898, 853) beschreibt eine „Meniscus-Einstellungsblende“, bestehend aus einer geschwärzten Holzklammer mit Griff, welche den Hals des Messgeräthes umfasst und auf der eine Platte matten Glases senkrecht aufruhrt. Die Wirkung dieser Vorrichtung muss mit derjenigen des schwarz-weissen Papiers (S. 49) übereinstimmen.

„Sehr wesentlich zum Erhalten genauer Resultate ist die vorherige sorgfältige Reinigung der Bürette. Atwater und Woods¹⁾ füllen zu diesem Zwecke die Büretten mit einer starken Alkalilauge, lassen sie einige Minuten stehen, dann leer laufen, waschen mit Wasser, dann mit Salzsäure, wieder mit Alkali und wieder mit Wasser aus und fahren damit so lange fort, bis beim Auslaufen von Wasser keine einzelnen Tropfen mehr an den Wandungen haften bleiben. Auch mit Chromsäure und Schwefelsäure erhielten die Verfasser gute Resultate. Sie geben dann schliesslich noch die ihnen von der Firma für Präcisionsmechanik Fauth & Co. in Washington mitgetheilte Reinigungsmethode (Behandlung mit Salpetersäure, dann mit Wasser, zuletzt mit Aether) an. — C. Mohr²⁾ empfiehlt zur Reinigung der Büretten, dieselben mit einer ziemlich starken, am besten mit Schwefelsäure stark angesäuerten Chamäleonlösung gefüllt 1—2 Tage stehen zu lassen, sie dann zu entleeren und mit verdünnter Salzsäure und Wasser auszuwaschen.“ Sehr wirksam ist auch die bekannte Mischung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure (Jul. Wagner).

Nicht ganz reine Büretten lassen beim Abfliessen Tropfen der Flüssigkeiten an den Wänden zurück, was grosse Ungenauigkeiten verursacht. Wenn man, was vorkommt, dies auch durch die beschriebenen geben, so dass der Verf. denn doch bei seiner vieljährigen Erfahrung in dieser Beziehung die Angaben des Textes aufrechterhalten muss.

¹⁾ Journ. of analytical chemistry **1**, 373; Z. anal. Chem. **1888**, 494.

²⁾ Chem. Z. **11**, 561.

Reinigungsmethoden nicht abstellen kann, so muss man solche Büretten nur für den Gebrauch bei rohen Betriebskontrollen in Anwendung behalten.

Von Büretten-Stativen und Haltern wird man in technischen Laboratorien wohl keine der complicirteren Formen, sondern nur die einfachen und billigen verwenden, namentlich diejenigen, bei denen eine grössere Anzahl von Büretten neben einander aufgestellt werden kann. Sehr nöthig ist es, solche Formen zu wählen, bei denen nicht ein Theil der Theilung durch den Halter verdeckt wird. Eine äusserst einfache und billige Form von Haltern zeigt Fig. 31¹⁾. Die Bürette liegt einerseits in den halbrunden Ausschnitten des Holzes und wird an diese durch die Darmseite *a* vermittels des drehbaren Stiftes *b* angepresst. Durch Drehung von *b* kann man *a* so weit auslassen, dass man die Bürette leicht hinein- oder herausnehmen kann.

Sehr allgemein verwendet man in technischen Laboratorien Büretten mit Vorrichtung zum Füllen von unten mittels eines unten angeschmolzenen Seitenröhrchens oder (was sich dann an jeder gewöhnlichen Bürette anbringen lässt) mittels eines zwischen das untere Ende der Bürette und die Auslaufspitze eingeschalteten T-Stückes, an dessen Horizontalarm sich ein Kautschukrohr anschliesst, das zu einem höher aufgestellten Vorrathsgefäss führt (Fig. 32). Durch einen eingeschalteten Quetschhahn oder Glashahn wird nach Bedarf die Bürette von unten gefüllt, was einen augenfälligen Gewinn an Zeit und Reinlichkeit mit sich bringt. Auch für Flüssigkeiten, die nicht mit Kautschuk in Berührung gebracht werden dürfen, ist dieses Füllungsprincip vorgeschlagen worden, z. B. von Gawalowski (Zsch. f. anal. Ch. **24**, 218), indem man zwischen der Bürette und der Vorrathsflasche eine unten an der Bürette angeschmolzene, oben heberförmig in die Flasche eintauchende starre Glasverbindung anbringt. Dies ist aber ein viel zu zerbrechlicher Apparat, der schon bei Erschütterungen des Bodens zu Schaden kommt, und er ist auch darum zu verwerfen, weil es dabei fast unmöglich ist, eine Maassregel zu erfüllen, die allerdings auch sonst wohl oft vernachlässigt werden mag, deren genaue Beachtung aber unbedingt vorgeschrieben werden muss. Man muss nämlich, gleichviel ob man eine stehende Nachlaufvorrichtung besitzt oder ob man die Büretten von Hand auffüllt, die Vorrathsflaschen für Normallösungen mindestens einmal täglich gut umschütteln, um das aus der Flüssigkeit abdunstende Wasser, das sich im oberen, leeren Theile des Gefässes kondensirt, wieder mit der Lösung zu vereinigen. Dass man das Vorrathsgefäss, wenn es in der oben beschriebenen

¹⁾ Ich habe diese Form in amerikanischen Laboratorien gesehen und C. Desaga in Heidelberg veranlasst, sie anzufertigen.

nen Weise mit der Bürette zum Nachlaufen verbunden ist, durch Röhren mit Chlorcalcium, Aetzkali u. s. w. nach aussen abschliessen oder (was weniger bequem ist), daraus ein Rohr oben in die Bürette zurückführen muss um Veränderung durch Verdunsten von Wasser, Anziehung von

Fig. 31.

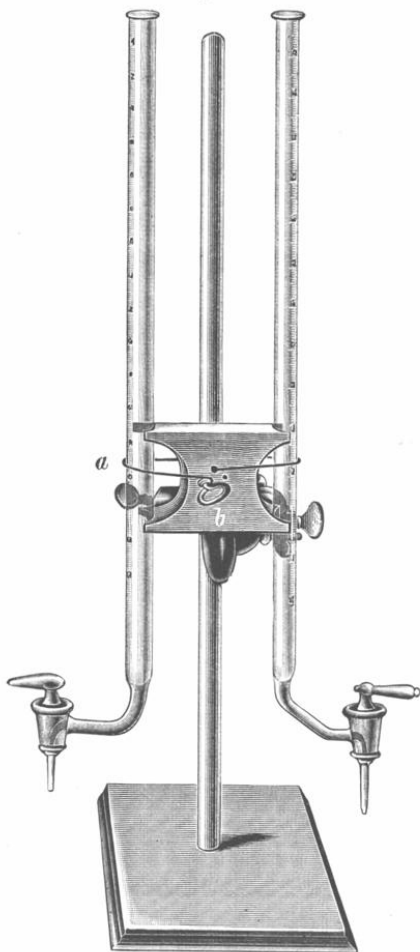
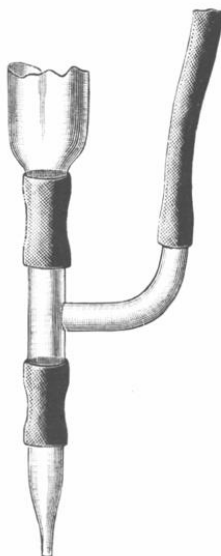


Fig. 32.



Kohlensäure oder Sauerstoff u. dgl. zu vermeiden, versteht sich von selbst. Man übersehe auch nicht, jedesmal vor dem ja nur in grösseren Zeiträumen nöthigen Auffüllen des kleineren, zum Speisen der Büretten dienenden Gefässes das grosse Vorrathsgefäss, in dem die Hauptmenge der Normallösung aufbewahrt wird und das häufig 50 l und mehr fasst, trotz

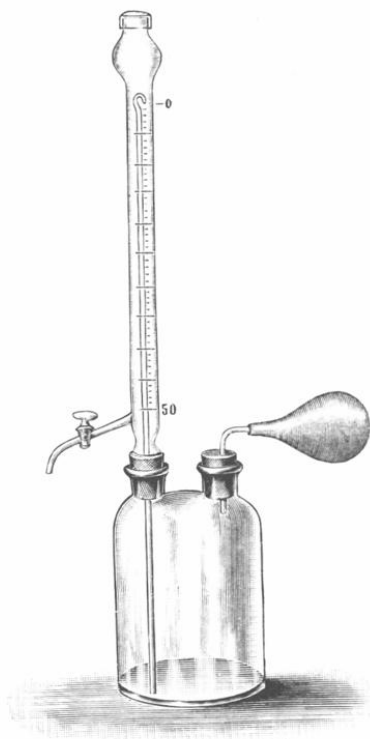
der dadurch verursachten Mühe ebenso, wie oben für das kleinere Gefäss vorgeschrieben, umzuschütteln. Bei Anordnung der bekannten eisernen Säureballonständer kann man dies ohne Hilfe allein ausführen.

Für recht viele Zwecke sind die u. A. von O. Knöfler konstruirten Apparate sehr gut zu verwenden, bei denen die Bürette auf der Vorrathsflasche selbst steht und durch Einblasen mittels eines Gummiballes von unten gefüllt wird. Die Apparatenhandlungen führen

verschiedene Formen dieser Apparate. Hierbei kann man auch Berührung mit Kautschuk ausschliessen, ohne das Umschütteln der Flasche unmöglich zu machen.

Sehr gut kann man damit auch eine (ebenfalls in den Handlungen in verschiedenen Ausführungsarten vorhandene) Ueberlaufvorrichtung verbinden, bei denen man nicht auf den Nullpunkt einzustellen braucht, weil dieser durch das Oberende der Bürette selbst gebildet wird und das beim Einfüllen Ueberlaufende immer wieder in das Gefäss zurückläuft. Fig. 30 zeigt eine solche Form (von Paul Altmann in Berlin); eine andere werden wir sofort bei den Pipetten kennen lernen.

Fig. 33.



Pipetten.

Ueber Messpipetten ist hier weiter nichts zu sagen und ist nur auf S. 42 zu verweisen, was die Art ihres Gebrauches betrifft. Man braucht selten solche Pipetten in grösseren Dimensionen, meist nur 1 cm (in $\frac{1}{100}$ getheilt), 2 cm (in $\frac{1}{50}$ getheilt) und 5 cm, allenfalls 10 cm (in $\frac{1}{20}$ oder $\frac{1}{10}$ getheilt). Da sie meist zur Abmessung der zu analysirenden Lösung dienen, so ist auf ihre Richtigkeit besonderes Gewicht zu legen.

Die von O. Bleier (Chem. Zg. 1897, 1028 u. s. w.) angegebenen Messgefässe, von denen Fig. 34 die Messpipette zeigt, sollen mittels einer und derselben Pipette, sagen wir Mengen bis 50 ccm in beliebigen Grössen ausfliessen lassen, je nachdem man die Punkte *b*, *c*, *d*, *e* oder

f als Nullpunkte annimmt. Zwischen $b-c$, $c-d$, $d-e$, $e-f$ müssen immer ganz genau 10 ccm enthalten sein und die Verbindungsröhrchen nicht zu weit sein, sonst würde dieses recht sinnreiche Princip keinen praktischen Werth haben.

Auch über die Art des Gebrauches von Vollpipetten sei auf S. 42 verwiesen. Man verwendet heutzutage „Pipetten auf Abstrich“, bei denen nur eine obere Marke vorhanden ist, meist nur für weniger wichtige Zwecke, namentlich Betriebsanalysen; da, wo es auf möglichst grosse Genauigkeit in der Abmessung ankommt, bedient man sich der

Fig. 34.

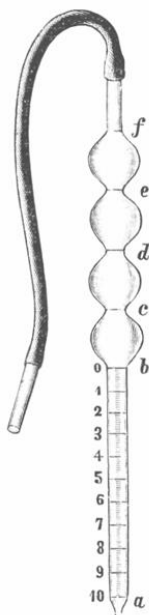


Fig. 35.



Fig. 36.



Pipetten, welche auch eine untere Marke besitzen, die am besten grade über der Verengung angebracht ist, an der Stelle, bis zu welcher die Pipette bei verdünnten Lösungen von selbst ausläuft, so dass man nicht leicht aus Versehen über diesen Punkt hinauskommen wird.

Da, wo man sehr häufig mit der Pipette eine und dieselbe Menge abzumessen hat, sind die sich selbsteinstellenden Pipetten (Pipetten mit Ueberlauf) sehr angebracht, am meisten da, wo es sich um grössere Mengen 50—100 ccm) handelt, aber oft auch in anderen Fällen. Fig. 35 und 36 zeigen solche Pipetten, die natürlich auch in anderen Formen vorkommen.

Man übersehe nicht, dass bestenfalls das Messen in Pipetten dem Wägen auf einer analytischen Wage an Genauigkeit weit nachsteht. Das vor Allem für technische Zwecke so sehr gebräuchliche Verfahren, eine grössere Menge von Substanz abzuwägen, in einem Messkolben aufzulösen und davon mittels einer Pipette einen aliquoten Theil zur Analyse herauszunehmen, ein Verfahren, dessen grosse Vortheile für viele Zwecke hier gar nicht erörtert zu werden brauchen, ist selbst bei sorgfältiger Kalibrirung der Messgefässe (ohne eine solche ist es ganz zu verwerfen) in Bezug auf die eigentliche analytische Operation nie so genau, als die Abwägung einer geringeren Menge von Substanz und direkte Analyse derselben. Allerdings kann letzteres durch die Schwierigkeit, eine gute Durchschnittsprobe in kleinem Maassstabe zu erhalten, wieder mehr als aufgewogen werden.

Qualität des Glases für Maassanalyse.

Es ist sehr wichtig, auf diese zu achten und zwar nicht allein auf das für die Messinstrumente (Büretten, Kolben etc.) verwendete Glas, in Bezug worauf man ja vom Hersteller der Instrumente abhängig ist, sondern ganz ebenso auf das Material der beim Titriren angewendeten Bechergläser und Kolben. Es ist längst bekannt, dass viele Gläser schon durch destillirtes Wasser, noch mehr aber durch Alkalien langsam angegriffen werden und sowohl Kieselsäure, wie auch Alkali abgeben. Gegen Säuren leisten sie viel mehr Widerstand. Früher kam es oft vor, dass Büretten, in denen Natronlauge längere Zeit stand, Risse bekamen; neuerdings scheint dies weniger vorzukommen, doch wird man alkalischen Normalflüssigkeiten, die in gewöhnlichem Glase längere Zeit gestanden haben, nicht ohne weiteres trauen können.

Ungleich stärker ist der Angriff auf das Glas beim Erhitzen. Schon aus diesem Grunde ist die grössere Schärfe des Farbenwechsels bei Phenolphthalein und Lackmus gegenüber Methylorange in den meisten Fällen ganz trügerisch, denn da man bei den erstgenannten Indikatoren längere Zeit kochen muss, um die Kohlensäure auszutreiben, so wird, wenn man dies in Gefässen aus gewöhnlichem Glase thut, leicht die Titration einen merklich zu hohen Alkaligehalt ergeben. Hiergegen kann man sich durch Anwendung von Porzellangefässen oder, wenn auch nicht ganz mit derselben Sicherheit, durch diejenige von besonders zu diesem Zwecke fabricirten Glassorten (Resistenzglas) schützen.

Dass auch jetzt noch ganz stark alkalisch reagirendes Glas im Handel vorkommt, zeigt eine Mittheilung von Liebermann (Berl. Ber. 1898, 1818).

Indikatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie.

Diese beiden Operationen gehören zusammen und werden deshalb hier gemeinschaftlich behandelt. Sie beruhen darauf, dass beim Zusammentreffen von sauer und alkalisch reagirenden Lösungen, die aber nicht nothwendig freie Säuren oder Alkalien zu enthalten brauchen, ein bestimmter Punkt erreicht wird, bei dem ein der Lösung zugesetzter Indikator seine Farbe ändert.

Dieser Punkt kann mit dem zusammenfallen, was man gewöhnlich mit „Neutralität“ bezeichnet, doch ist dies keineswegs immer der Fall. Wenn Lösungen von Salzsäure mit solchen von Natron zusammenkommen, so wird allerdings bei allen im praktischen Gebrauch stehenden Indikatoren der Farbenumschlag eintreten, sobald auf ein Molekel HCl gerade ein Molekel NaOH kommt, also die Verbindung NaCl sich bilden könnte. Da man stets mit verdünnten Lösungen arbeitet, so ist allerdings nach den neueren Anschauungen nicht anzunehmen, dass wirklich nur die Verbindung NaCl als solche dann in der Lösung vorhanden ist; vielmehr wird der grösste Theil derselben in freie Ionen von Na⁺ und Cl⁻ dissociirt sein, gerade wie schon vorher das Natron grösstentheils in Na⁺ und OH⁻, die Salzsäure in H⁺ und Cl⁻ dissociirt war. Die „Neutralisation“ bedeutet vielmehr nur, dass nunmehr keine (oder keine merklichen Mengen) Wasserstoff-Ionen, welche die saure Reaktion hervorrufen, noch Hydroxyl-Ionen, welche die alkalische Reaktion geben, mehr vorhanden sind, indem die H⁺-Ionen der Salzsäure sich mit den OH⁻-Ionen des Natrons geradeauf zu H₂O-Molekeln vereinigt haben.

Ob nun dieser Zustand eingetreten ist, das wird daran erkannt, dass bei gewissen Farbstoffen schon der geringste Ueberschuss einer Säure oder aber einer Basis, also ganz wenige Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen eine deutliche Aenderung der Farbe nach der einen oder der anderen Richtung hin zur Folge haben. Eine Theorie der Indikatoren ist zuerst von Ostwald (Wissensch. Grundlagen der analyt. Chemie 1894, 2. Aufl., S. 103ff.) aufgestellt worden, dessen Ausführungen ich hier mit einigen Abkürzungen und eigenen Bemerkungen (als Fussnoten) wiedergebe¹⁾.

Damit ein Farbstoff als Indikator brauchbar sei, muss er entweder saurer oder basischer Natur sein und muss im nicht dissociirten Zustande eine andere Farbe haben als im Ionenzustande. Ferner darf er keine starke Säure (oder Basis) sein, da er sonst schon im freien Zu-

¹⁾ Gerade aus dem Grunde, weil man sie in den früheren Lehrbüchern natürlich noch nicht finden kann.

stande in seine Ionen zerfallen wäre und keine Aenderung seiner Farbe bei der Neutralisation zeigen würde. Denn bei der Neutralisation einer starken Säure gehen nur ihre freien Wasserstoff-Ionen mit dem Hydroxyl der Basis in Wasser über, während das Anion keine Aenderung erleidet. Eine schwache Säure existirt aber zum grossen Theile nicht als Ion, sondern als undissociirte Molekel in der Lösung, und erst durch die Neutralisation, d. h. durch den Uebergang in ein Neutralsalz tritt die Ionenbildung ein, da die Neutralsalze auch der schwachen Säuren sehr vollständig dissociirt sind.

Die Eigenschaften eines Indikators hängen im Uebrigen wesentlich von dem Dissociationsgrade ab. Ist er eine sehr schwache Säure (oder Basis), so werden auch Säuren (Basen) von mittlerem oder noch geringerem Dissociationsgrade, sowie sie im geringsten Ueberschusse zugegen sind, ihm ihren Wasserstoff abgeben, um die den Uebergang aus dem Ionenzustand in die nicht dissociirte Molekel anzeigende Farbenänderung hervorzurufen. Solche Indikatoren, z. B. Phenolphthaleïn, werden daher gegen Säuren sehr empfindlich sein und sich auch zur Messung ziemlich schwacher Säuren, wie Essigsäure, verwenden lassen. Dagegen bilden sie mit schwachen Basen nur unvollkommen Salze, da diese durch das Wasser hydrolytisch zersetzt werden¹⁾.

Während also die durch Alkali rothgefärbte Lösung, die das Salz des Phenolphthaleïns, d. h. dessen Ionen enthält, durch den geringsten Ueberschuss von freier Säure entfärbt wird, indem sich die farblose, nicht dissociirte Molekel bildet, wirken schwache Basen nur unvollkommen und unscharf. Schon bei Ammoniak gehört ein merklicher Ueberschuss dazu, um in sehr verdünnten Lösungen die hydrolytische Wirkung des Wassers zu überwinden und das rothe Anion des normalen Phenolphthaleïnsalzes entstehen zu lassen. Daher ist Phenolphthaleïn ein nur für die stärksten Basen und mithin nicht allgemein für Alkalimetrie geeigneter Indikator²⁾, wohl aber für die Acidimetrie, insbesondere schwächerer Säuren, bei welcher man zur Neutralisation beliebige starke Basen wählen kann.

Umgekehrt ist ein anderer Indikator, das Methylorange, eine mittelstarke Säure, deren Ionen gelb gefärbt sind, während die nicht dissociirte Molekel roth ist. Die wässerige Lösung der reinen Säure ist schon merklich dissociirt und zeigt daher eine Mischfarbe. In einer basischen Flüssigkeit zeigt sich die gelbe Farbe des Ions. Bei Zusatz

¹⁾ d. h. in der Lösung freie Basis und freie Säure nebeneinander besteht, was also von der elektolytischen Dissociation in Ionen ganz verschieden ist.

²⁾ Umsoweniger als die bei der Titration von kohlensauen Salzen freiwerdende Kohlensäure stark auf ihn einwirkt.

einer starken Säure geht beim geringsten Ueberschuss derselben infolge der Massenwirkung des Wasserstoff-Ions die Dissociation zurück und die rothe Farbe der unzersetzten Molekel tritt auf. Dies gilt aber mit Schärfe nur bei starken Säuren. Bei schwachen, d. h. wenig dissociirten Säuren entsteht bei der Ueberschreitung des Neutralisationspunktes nur allmählich eine grössere, sichtbare Menge nicht dissociirter Molekeln von Methylorange; die Röthung tritt demnach erst nach erheblicherem Zusatze der Säure und stufenweise ein: die Reaktion wird unscharf und hier, also für Titration mit schwächeren Säuren, ist das Methylorange demnach nicht am Platze.

Dagegen ist es der richtige Indikator für die Titration aller, auch der schwachen Basen; denn bei seiner ausgeprägt sauren Natur bildet es auch mit diesen noch Salze, die durch Wasser nicht merklich hydrolysiert werden, und giebt daher scharfe Umschläge auch dort, wo schwächer saure Indikatoren versagen.

Die übrigen sauren Indikatoren liegen zwischen diesen beiden Extremen. Ganz analog sind von den basischen Indikatoren nur die stärker dissociirten für Titration schwacher Säuren brauchbar, während schwache Basen einen möglichst schwach basischen Indikator erfordern.

Weder bei sauren noch basischen Indikatoren darf man in das Extrem der stärksten Dissociation gehen. Ein sehr stark saurer Körper ist in saurer Lösung bereits so gut wie vollständig dissociirt; seine Anionen sind schon im freien Zustande vorhanden und nehmen diesen nicht erst durch Salzbildung an, ändern also bei der Neutralisation ihre Farbe gar nicht. Daher zeigen z. B. Pikrinsäure, Uebermangansäure u. s. w. in saurer und alkalischer Lösung gleiche Farbe.

Die Gegenwart von Kohlensäure, die bei Berührung mit atmosphärischer Luft auf basische Flüssigkeiten einwirkt, ist bei der Messung schwacher Säuren streng auszuschliessen; man muss dann die alkalische Titirflüssigkeit gegen die atmosphärische Flüssigkeit streng abschliessen¹⁾. Bei der Titration starker Säuren dagegen kann man die Wirkung der

¹⁾ Ostwald empfiehlt für diesen Fall als am besten Barytwasser, das Andere sogar auch für die Titration starker Säuren allgemein anwenden, aber nach meiner Ansicht aus einem ganz unstichhaltigen Grunde, nämlich weil das Barytwasser nicht kohlensäurehaltig werden könne (indem das entstehende BaCO_3 sich unlöslich ausscheidet). Wenn es darauf ankommt, die Kohlensäure auszuschliessen, wie in dem im Text erwähnten Fall, so kann man dies bei Natronlauge genau ebensogut und durch dieselben Mittel wie bei Barytwasser thun; und wo es nicht darauf ankommt, wie bei der Titration starker Säuren mit entsprechenden Indikatoren, sind Aetznatron oder Aetzkali dem Barytwasser weit vorzuziehen, gerade weil durch Kohlensäure in den ersteren nicht wie in dem letzteren eine den Titer ändernde Ausscheidung entsteht.

Kohlensäure durch Wahl eines Indikators von mittlerer Säurestärke unschädlich machen, am besten Methylorange, mit dem man sogar Karbonate¹⁾ direkt titrieren kann. Der Uebergang ist hier um so schärfer, je konzentrierter die Lösung ist, da die Unterschiede der Dissociation bei wachsender Verdünnung zunehmend verwischt werden. Aehnlich wie Kohlensäure verhält sich Schwefelwasserstoff.

Bei der Titrirung mehrbasischer Säuren treten zuweilen unscharfe Uebergänge ein, die auf eine Hydrolyse der neutralen Salze hindeuten, in Folge einer stufenweisen Dissociation. Für den Farbenübergang des Indikators kommt nur die Beschaffenheit des letzten schwächsten Wasserstoffatoms in Frage, da das erste (oder die ersten) bereits durch die ersten Antheile der zugesetzten Basis beseitigt worden sind. Auch hier kann durch Hydrolyse ein unscharfer Uebergang verursacht werden.

Auf dem gleichen Umstande beruht das verschiedene Verhalten mehrbasischer Säuren gegen verschiedene Indikatoren. Phosphorsäure verhält sich mit Methylorange wie eine einbasische Säure, d. h. nur ihr erstes Wasserstoffatom ist genügend dissociirt, um den gelben Säureionen den zur Bildung der rothen Molekel erforderlichen Wasserstoff liefern zu können. Mit dem viel schwächer sauren Phenolphthaleïn verhält sich die Phosphorsäure als zweibasisch, weil es viel geringere Koncentration der Wasserstoff-Ionen braucht, um in die farblose, nicht dissociirte Verbindung überzugehen. Das dritte Wasserstoffatom der Phosphorsäure hat so schwach sauren Charakter, dass das entsprechende Alkalisalz in wässriger Lösung stark hydrolysirt und eine Titrirung nicht ausführbar ist.

Aehnlich erklärt es sich, dass man Kohlensäure mit Phenolphthaleïn als einbasische Säure titrieren kann.

In diesen Fällen sind die Farbenübergänge sämmtlich weniger scharf als bei den starken einbasischen Säuren, und man muss auf grössere Koncentration achten, da die Vorgänge sich etwas mit der Verdünnung verschieben.

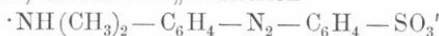
Nach Ostwald (dem wir bisher gefolgt sind) soll man im Allgemeinen solche nicht ganz scharfe Reaktionen für Bestimmungen nicht anwenden. Dies wird bestätigt durch eine Arbeit von Küster (Ztschr. f. anorg. Ch. **13**, 127 ff.), in der gezeigt wird, dass und warum man die Entfärbung des Phenolphthaleïns beim Zusatze von Salzsäure zu Natriumkarbonatlösungen, die bei beendigter Bildung von NaHCO_3 eintreten soll, für irgend genauere Bestimmungen nicht verwenden kann. Küster giebt in diesem Aufsatze eine Anzahl Betrachtungen, welche die Theorie

¹⁾ Und Bikarbonate.

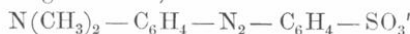
der Indikatoren auf Grund der Ionisierungstheorie noch über die Ostwald'schen Ausführungen hinaus erweitern. Nach ihm kann man das Methylorange, d. h. die Dimethylanilin-p-azobenzol-p-sulfosäure,



nur als eine starke Säure ansehen, die in wässrigen und sauren Lösungen in Bezug auf die Sulfogruppe sicher praktisch vollständig ionisirt ist, welche Ionisirung demnach mit dem Farbenumschlage nichts zu thun haben könne. Auch stimmt der plötzliche Umschlag nicht zu der Annahme, dass der Farbstoff eine mittelstarke Säure sei, was eine allmähliche Zurückdrängung der Ionenbildung bei Zufuhr von Wasserstoff-Ionen zur Folge haben müsste. Küster giebt vielmehr folgende Erklärung. Das Dimethylamidoazobenzol ist eine starke Basis, welche diese Eigenschaft auch nach dem Eintritt der Sulfogruppe beibehält. Es werden sich deshalb in wässriger Lösung die durch die primäre Ionenspaltung der Sulfogruppe gebildeten Wasserstoff-Ionen grösstentheils an das Stickstoffatom anlagern und auf dieses ihre positive elektrische Ladung übertragen, sodass ein „Zwitterion“



entsteht, welches gleichzeitig positiv (·) und negativ (') geladen ist, und welches schwach rothgefärbt ist, während das Anion:



intensiv gelb gefärbt. Letzteres wird deshalb in wässriger Lösung trotz seiner geringen Menge die Farbe bestimmen; wenn es aber durch Zufuhr von Säure, d. i. von Wasserstoff-Ionen praktisch vollständig in das Zwitterion übergeführt wird, so tritt die Farbe des letzteren hervor, das sich wie eine sehr schwache Säure verhält, deshalb schon durch sehr wenig Wasserstoff-Ionen in seiner Ionenspaltung auf Null zurückgeführt wird und deshalb einen scharfen Farbenübergang verursacht.

Während dieser Theil der Theorie Küster's bisher nicht allgemein angenommen ist, dürften die weiter folgenden Angaben und Erklärungen desselben wohl ohne Widerspruch bleiben. Sie seien hier (auszugsweise) wiedergegeben, weil sie sich selbst in den neuesten Lehrbüchern noch nicht finden und das wissenschaftliche Verständniss der Titrimethoden sehr zu fördern geeignet sind. Es wird dabei keinen Schaden thun, dass schon auf einige Einzelheiten, die bei Titirungen mit Methylorange und Phenolphthaleïn zu beachten sind, eingegangen werden muss.

Thomson hat bemerkt (Ztsch. anal. Ch. 24, 224), dass bei der Titrirung karbonathaltiger Alkalilaugen mit Methylorange als Indikator der Uebergang nicht so scharf als bei freiem Alkali stattfindet. Dies schrieb er den durch die Titration gebildeten Salzen zu, aber augenscheinlich mit Unrecht, denn genau dieselben Salze entstehen ja auch

bei karbonatfreien Laugen; auch ist der Einfluss des Salzes, wenn auch durch die neueren Theorien erklärbar, sehr klein und bei Salzsäure überhaupt nicht mehr nachweisbar. Vielmehr liegt dies an der entweichenden Kohlensäure, die allerdings, so lange noch Karbonat vorhanden ist, die Farbe des Indikators nicht ändert, wohl aber, wenn das Karbonat verschwunden ist. Diese Thatsache ist früher übersehen, aber von Küster aufgefunden und auf Grundlage der Arrhenius'schen Theorie wie folgt erklärt worden.

Methylorange ist nicht ein Reagens auf Kohlensäure oder irgend eine andere Säure, sondern zeigt nur an, dass in einer Lösung die Wasserstoffionen ein Minimum erreicht oder überschritten haben. Dies tritt in einer reinen wässrigen Lösung von CO_2 beim Atmosphärendruck ein; daher wird eine solche durch Methylorange rothgelb gefärbt (Mischfarbe der gelben Anionen mit den rothen Zwitterionen). Setzt man aber etwas Karbonat oder Bikarbonat dazu, so wird die Ionisation der Kohlensäure nach den bekannten Gesetzen (Ostwald a. a. O. S. 61) sofort unter das erforderliche Minimum hinuntergedrückt, weil beide nach dem Schema:



das nämliche Ion $\text{H CO}_3'$ bilden. Nimmt man aber statt einer Sodalösung eine solche von Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumnitrat etc., so tritt die Aenderung ganz wie in reinem Wasser ein, weil die aus diesen Salzen entstehenden Ionen der elektrolytischen Spaltung der Kohlensäure nicht hinderlich sind.

Hiernach wird die bei der Titration von Sodalösung frei werdende CO_2 so lange nicht auf das Methylorange einwirken, als noch unzersetztes Na H CO_3 vorhanden ist. Sinkt aber durch langsamen Säurezusatz die Konzentration des Natriumbikarbonats und damit diejenige der HCO_3' -Ionen, so wird die Ionisation der Kohlensäure nach dem Schema:

$\text{H}_2 \text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3'$ fortschreiten, und in dem Momente, wo die dem Natrium äquivalente Menge Salzsäure zugefügt ist, den gleichen Betrag wie bei einer reinen wässrigen Lösung von CO_2 erreichen. Deshalb entwickelt sich der Farbenton dieser Lösung bei der Titration der Sodalösung nur allmählich. Ist aber dieser Punkt einmal erreicht, so muss ein Tropfen Salzsäure mehr, wegen der plötzlichen Vermehrung der Wasserstoffionen, auch eine plötzliche energische Farbenänderung hervorrufen.

Man soll deshalb so weit titriren, bis derselbe Farbenton erreicht ist, den eine gleich konzentrierte Lösung des Farbstoffs beim anhalten-

den Durchleiten von CO_2 erhält (der im verschlossenen Kolben tagelang unverändert bleibt). Dann ist das Ende der Reaktion mit äusserer Schärfe zu erkennen¹⁾.

Küster beweist ferner, dass, entgegen der früher allgemeinen Annahme, Natriumbikarbonat auch das Phenolphthalein in wässriger Lösung röthet; er erklärt dies in ganz analoger Weise. Da nämlich Kohlensäure eine sehr schwache Säure ist, so muss ihr primäres Salz NaHCO_3 schon ziemlich weitgehend hydrolysiert und die Konzentration der Hydroxylionen relativ gross sein. Phenolphthalein, das äusserst empfindlich gegen Hydroxylionen ist, wird sich also auch schon durch eine Lösung von reinem NaHCO_3 röthen, nicht aber bei Ueberschuss von freier Kohlensäure, welche die Hydrolyse des Bikarbonats und damit die Bildung von Hydroxylionen auf einen unmerklichen Grad zurückdrängt. Daher das sehr allmähliche, aber schliesslich doch vollständige Verschwinden der Rothfärbung bei der Titration von Soda-lösung mit Phenolphthalein als Indikator. Genaue Versuche bestätigten dies und wiesen nach, dass diese Methode für genauere Bestimmungen durchaus unbrauchbar ist.

Waddell (Chem. Cbl. 1898, II, 165) nimmt im Gegensatze zu Küster an, dass bei Methylorange die undissociirte Substanz gelb und das Ion roth ist. Der Farbstoff ist eine schwache, in Wasser wenig dissociirte Base. Das Natronsalz der Methylorange ist in Wasser grösstentheils als freie Base, aber im undissociirten Zustand gleichfalls gelb. Die orangerothe Farbe der neutralen wässrigen Lösung ist auf die Farbe der Säureionen zurückzuführen.

Praktisch angewendete Indikatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie.

Die Anzahl der vorgeschlagenen Indikatoren ist eine ausserordentlich grosse. Eine ausführliche Beschreibung derselben findet sich in Mohr-Classen's Titrimethode S. 75—96, in Clemens Winkler's Prakt. Ueb. in der Maassanalyse S. 27—32 und in Böckmann's Chem. techn. Untersuchungsmethoden 3. Aufl. I, 112—153. Der weitaus grösste Theil derselben ist aber wieder aus dem Gebrauche verschwunden, da die dafür gerühmten Vorzüge sich auf die Länge nicht bewährten. In allgemeinem Gebrauch geblieben sind nur 3 Indikatoren, welche für alle Fälle ausreichen: Lackmus, Methylorange und Phenolphthalein. Eigentlich ist auch der Lackmus, obwohl der älteste und früher so gut

¹⁾ Verf. kann dies nach seinen eigenen Versuchen bestätigen.

wie allgemein gebrauchte Indikator noch entbehrlich (auch nach Clemens Winkler) und thatsächlich in vielen Laboratorien nur in Form von Lackmuspapier im Gebrauche; aber da nicht alle Augen ebenso empfindlich für den Umschlag bei Methylorange wie bei Lackmus sind, namentlich bei künstlicher Beleuchtung, so hat schon aus diesem Grunde, abgesehen von der Macht der Gewohnheit, der Lackmus noch immer grosse Verbreitung.

1. Lackmus.

Der Lackmus besteht aus kleinen, blauen Würfeln, in denen der eigentliche Farbstoff, nämlich das blaue Kalisalz der rothen Azolitminsäure, mit wechselnden Mengen von Calciumkarbonat, Gyps u. dgl. vermengt, zuweilen auch noch mit Indigo verfälscht ist.

Die gewöhnliche ältere Methode der Darstellung von Lackmustinktur bestand einfach darin, dass man die (besser nicht zerkleinerten) Würfel mit destillirtem Wasser übergiesst, den ersten Aufguss, der überschüssiges Kaliumkarbonat enthält, fortgiesst und erst die späteren Aufgüsse benutzt. Aber auch diese verbrauchen noch ziemlich viel Säure, ehe die blaue Farbe der violetten Neutralfarbe Platz gemacht hat. Die alte Regel war also: Man theile die Tinktur in zwei Hälften, färbe die eine durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure oder einer anderen starken Säure rein roth (ziegelroth) und vereinige sie mit der anderen Hälfte, worauf das Gemenge eine violette bis weinrothe Farbe erhält und sowohl gegen Säuren wie gegen Alkalien empfindlich ist.

Die bei Anwendung dieser Vorschrift eintretenden Uebelstände, namentlich die ungenügende Empfindlichkeit, hat man durch verschiedene Verbesserungen zu beseitigen gesucht. Nach Mohr-Classen (7. Aufl. S. 75) soll man die Lackmuswürfel zuerst drei- bis viermal mit 85 Proc. Weingeist auskochen, um einen fremden Farbstoff zu entfernen. Den ersten wässrigen Auszug soll man dann auch wegwerfen, die übrigen tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzen, bis sie eine violette Färbung angenommen haben. Am empfindlichsten werde die Lackmuslösung, wenn man sie mit verdünnter reiner Schwefelsäure übersättigt, die Kohlensäure durch längeres Kochen austreibt und dann tropfenweise Barytwasser bis zur Violettfärbung zusetzt.

Nach Lüttke (a. a. O. S. 97) soll man den wässrigen Auszug mit Salzsäure versetzen und von dieser wieder durch Dialyse befreien. Nach Stolba soll man den Farbstoff auf Leinwand übertragen, diese auswaschen und den Farbstoff wieder durch alkalisches Wasser abziehen und die Lösung mit Säure neutralisiren. Nach Reinitzer (Ztsch f. angew. Ch. 1894, 547) sollen nur gewisse Sorten des käuflichen Lackmus

für analytische Zwecke brauchbar sein¹⁾. Man soll diese mit Wasser ausziehen und die kochende Lösung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzen, bis nach 7—8 Minuten dauerndem Sieden eine deutlich weinrothe Färbung erreicht ist. Dann lässt man abkühlen und setzt das gleiche Volum starken Alkohols hinzu.

Unter den Namen Azolitmin wird ein besonders reiner, in Wasser löslicher Lackmusfarbstoff in den Handel gebracht. Für Fabrikgebrauch ist er wohl zu theuer, um so mehr als er kaum empfindlicher als gute Lackmustinktur ist. Nach Böckmann kann man in der Technik, wo eine einzige Fabrik oft 100—150 kg Lackmus verbrauche, überhaupt keine Vorschriften brauchen, bei denen zu viel Farbstoff verloren geht²⁾. Immerhin sei auf das Verfahren von Förster (Zsch. anal. Chem. 1889, 428) wenigstens hingewiesen.

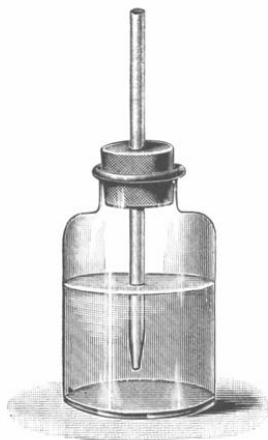
Bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen verdirbt die Lackmustinktur, jedenfalls durch die Entwicklung von anaëroben Mikroben. Man kann sie aber beliebig lange gut erhalten, wenn man Luftwechsel herstellt, dadurch dass man sie in nicht ganz gefüllten, nur durch eine lose Kappe oder durch einen Wattepfropf gegen Staub geschützten Flaschen aufbewahrt. Am bequemsten ist es, die Flasche mit einem lose aufgesetzten Korke zu verschliessen, in dem eine kleine Pipette zum Herausnehmen beliebiger Mengen der Lösung sitzt (Fig. 37).

Dieselbe Art der Aufbewahrung, doch mit gut schliessendem Korken, ist für die anderen Indikatoren sehr empfehlenswerth.

Da der Aufbewahrung von Lackmustinktur bei Luftzutritt nichts entgegensteht, so sind Zusätze von Phenol und dgl. unnöthig.

Richtig hergestellte Lackmustinktur ist, unter Voraussetzung ihrer

Fig. 37.



¹⁾ Dies ist schon an und für sich ein Uebelstand, der die von R. gerühmte grosse Empfindlichkeit dieses Indikators illusorisch macht. Selbst wenn man sich dazu verstehen wollte, seinen Bedarf an Lackmus ausschliesslich von der von ihm angeführten Wiener Materialwaarenhandlung zu beziehen, so böte dies doch nicht die mindeste Garantie dafür, dass man auch aus dieser Quelle den (bekanntlich nur in Holland fabricirten) Lackmus für alle Zeiten auf eine und dieselbe richtige Qualität rechnen könne. Das ist eben ganz anders bei Methylorange und Phenolphthaleïn, die man leicht chemisch darstellen oder kaufen kann.

²⁾ Wie wir unten sehen werden, stellt sich unter allen Umständen der Lackmusfarbstoff enorm viel theurer als die anderen Indikatoren.

Neutralität, ein ausgezeichnetes Reagens sowohl für Basen, welche die violetten Farben ins Blaue umändern, als auch für starke Säuren, welche eine rein rothe (gelbrothe) Farbe geben. Wenn es sich um völlig kohlenstofffreie Flüssigkeiten handelt, so kann man sowohl freie Alkalien mittels Säuren, wie auch freie starke Säuren mittels Alkalien (Kali, Natron oder Ammoniak) mit grösster Genauigkeit titriren. Reinitzer (a. a. O.) hat gezeigt, dass die grösste Empfindlichkeit auch bei Lackmus (wie früher schon von Methylorange bekannt) erreicht wird, wenn man in der Kälte titirt — eine allerdings grade bei diesem Indikator mit der völligen Abwesenheit von Kohlensäure schwer vereinbare Bedingung. Lunge (Z. f. angew. Ch. 1894, 733) hat gezeigt, dass die Behauptung Reinitzer's, Lackmus habe die achtfache Empfindlichkeit von Methylorange, stark übertrieben und dass im allerbesten Falle die Empfindlichkeit doppelt so gross wie bei Methylorange ist, dieser Vortheil aber bei $\frac{1}{1}$ Normallösungen gar nicht bemerkbar ist und auch bei schwächeren Normallösungen ($\frac{1}{5}$) unter den praktisch vorhandenen Bedingungen nur ganz ausnahmsweise zur Geltung kommen kann.

Ausser den drei Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure giebt auch Oxalsäure eine ebenso scharfe Endreaktion mit Lackmus, die auch bei künstlicher Beleuchtung recht gut sichtbar ist. In allen Fällen ist es angezeigt, nicht auf violett, sondern auf deutlich blau zu titriren; der Uebergang von roth auf violett ist nicht genau, dagegen der von violett auf blau auf einen Tropfen zu bestimmen.

Ganz anders verhält sich der Lackmusfarbstoff gegenüber den schwachen Säuren. Die Kohlensäure bringt damit eine „zwiebelrothe“ Nuance hervor, welche den Uebergang vom Blau des Alkalis zum Reinroth eines Ueberschusses von starker Säure ganz unscharf macht. Das direkte Titriren von alkalischen Karbonaten kann deshalb bei Lackmus überhaupt gar nicht in der Kälte stattfinden; man muss vielmehr anhaltend kochen, sowie die Flüssigkeit sich zuerst geröthet hat; wird sie dann, wie das die Regel ist, wieder blau, so muss man mehr Säure zusetzen und wieder kochen und dies fortsetzen, bis die Färbung bleibend und rein roth wird. Dies macht die Operation sehr lästig. Man muss die ganze Titrirung im Kochen vornehmen, kann aber aus verschiedenen, leicht verständlichen Gründen nicht gut die Bürette über der kochenden Flüssigkeit selbst aufhängen; man braucht lange Zeit, da man immer wieder nach jedem Zusatze von Normalsäure kochen muss und oft genug nach mehreren Minuten die blaue Farbe wiederkehrt, so dass man neue Säure zusetzen muss. Man übersehe aber nicht, dass jedes Glas an kochende alkalische Flüssigkeiten selbst Alkali abgiebt, selbst die sogenannten „Resistenzgläser“ und das harte böhmische Glas; will man sicher gehen, so muss man Porzellangefässe anwenden. Endlich hat ja

Reinitzer nachgewiesen, dass in heissen Flüssigkeiten die Empfindlichkeit des Farbenumschlages bei Lackmus weit geringer als in kalten ist. Derselbe hebt hervor, dass selbst Kalk- und Barytwasser, sowie der wässrige Lackmusauszug selbst genug Kohlensäure enthalten, um bei kalter Titrirung ganz ungenaue Ergebnisse zu veranlassen.

Aus diesen Gründen wird man sich, wenn man genau arbeiten will, bei der Titrirung von Karbonaten zu einem Umwege entschliessen müssen. Man setzt gleich von Anfang an einen entschiedenen Ueberschuss der Normalsäure zu, kocht bis zum völligen Austreiben aller Kohlensäure und titirt dann mit Normalalkali zurück. Selbst so wird man nur dann scharfe Resultate erhalten, wenn das Normalalkali kohlen-säurefrei ist und wenn man die Anziehung von Luftkohlensäure beim Erkalten und Rücktitriren vermeidet. Reinitzer stellt die schwer erfüllbare Bedingung auf, dass man das Erkalten durch einen starken Wasserstrahl beschleunigen solle, was bei Porzellanschalen kaum möglich ist und bei den meisten Glassorten sehr häufig zum Springen der Gefässe führen wird. Man wird wohl in den allermeisten Fällen die Flüssigkeit noch heiss zurücktitriren, trotz einer gewissen Einbusse an Empfindlichkeit.

Da nun irgend welche Abkürzung dieser lästigen Bedingungen sofort die grössere Empfindlichkeit der Reaktion (die übrigens erst bei den in der Technik nur ganz ausnahmsweise in Anwendung kommenden ganz schwachen Normallösungen merklich ist) wegfällt, und da unter allen Umständen die Nothwendigkeit des Kochens einen grossen Zeitverlust verursacht, so ist es nicht zu verwundern, wenn für die Titration von kohlensauen Salzen der früher allgemein angewendete Lackmus in sehr weitem Grade, vielerorts ganz und gar, durch Methylorange verdrängt worden ist.

Schwefelwasserstoff ist noch schlimmer als Kohlensäure; er zerstört den Lackmusfarbstoff. Man muss also, wenn Sulfide in Frage kommen, dieselben unbedingt mit überschüssiger Säure versetzen, anhaltend kochen und mit Alkali zurücktitriren.

Borsäure, Phosphorsäure etc. geben eine unsichere Endreaktion, ebenso schweflige Säure (vgl. bei Methylorange), so dass die Salze dieser Säuren nicht mit Lackmus titrirbar sind; dagegen geben Silikate eine gute Endreaktion, da die sich ausscheidende Kieselsäure nicht auf den Lackmus einwirkt.

Die schwachen Basen (Anilin, Chinolin, manche Alkaloïde) sind ganz ohne Einfluss auf Lackmus.

Als Endergebniss können wir Folgendes hinstellen. Zur Titration von freien starken Säuren ist Lackmus sehr gut brauchbar und namentlich auch bei künstlicher Beleuchtung zu verwenden; doch muss man, wenn es auf irgend grössere Genauigkeit ankommt, mit kohlen-

säurefreien Laugen (Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser) und in der Kälte titriren. Auf das Material des Gefässes kommt es dann kaum an. Einen Vorzug vor Methylorange hat aber selbst in diesem Falle der Lackmus nur bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ N.-Laugen, die man in der Praxis sehr selten anwendet, und nur dann, wenn die Vorsichtsmaassregeln in Bezug auf das Fernhalten von Kohlensäure bei der ganzen Operation peinlich beobachtet werden. Das ist aber eben sehr schwierig; selbst Barytwasser kann noch genügend Baryumkarbonat in Auflösung enthalten, um die Endreaktion ungenau zu machen. Praktisch besteht daher die gerühmte grössere Empfindlichkeit des Lackmus in keinem Falle bei technischen Untersuchungen.

Für Titrirung von schwefligsauren, borsauren, phosphorsauren Salzen ist Lackmus unbrauchbar.

Zum Titriren von kohlen-sauren Salzen ist Lackmus brauchbar, aber durchaus nicht besonders zu empfehlen. Er ist hier nur anwendbar bei Austreibung der Kohlensäure durch anhaltendes Kochen, und auch so ist eine genaue Arbeit nur bei Einhaltung der oben gegebenen Vorschriften möglich, also vor Allem nur durch Anwendung einer richtig bereiteten Lackmustinktur, durch Uebersättigen mit Säure und Rücktitriren, durch schnelle Abkühlung und Rücktitriren in der Kälte und durch Anwendung gewisser Glassorten zu den Gefässen. Da bei Methylorange alle diese Erschwerungen fortfallen und überdies die Operation durch das Fortfallen des Kochens in ungleich kürzerer Zeit ($\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$) beendigt wird, so steht beim Titriren der Karbonate Lackmus dem Methylorange weit nach, und ist auch in Bezug auf die Empfindlichkeit für alle praktischen Fälle, mit Ausnahme der künstlichen Beleuchtung, nicht im Vortheile.

Schliesslich sei noch das Lackmuspapier erwähnt, das noch immer das wichtigste aller Reaktionspapiere ist. Man bereitet es mit neutraler Lackmustinktur (s. o.) und besser nicht mit Filtrirpapier, sondern feinem weissen Schreibpapier, das man unter öfterem Umwenden damit tränkt und an einem von Staub und chemischen Ausdünstungen freien Orte zum Trocknen aufhängt. Ebenso muss das fertige Reaktionspapier in einem dicht schliessenden Gefässe aufbewahrt werden, aber nicht in einer Glasflasche, da es am Lichte ziemlich schnell ausbleicht, also in gut verschlossenen Holz- oder Metallbüchsen.

Gutes Lackmuspapier muss feucht eher roth, nach dem Trocknen aber neutral (d. h. etwa fleischfarben) sein. Ein im feuchten Zustande violettes Papier wird nach dem Trocknen viel zu blau.

Ein neutrales Lackmuspapier dient sowohl für saure wie alkalische Reaktion und ist für beide empfindlich. Das mit Schreibpapier hergestellte ist dem mit Filtrirpapier hergestellten weit vorzuziehen, da beim

Aufbringen einer Lösung mittels eines Glasstabes im ersten Falle nur ein schmaler Streifen, im zweiten aber durch Ausfliessen ein grosser Fleck entsteht und daher die Reaktion sich auf ein viel weiteres Feld vertheilt.

Ausser zu qualitativen Reaktionen wird gutes Lackmuspapier auch bei Titrationen mit anderen Indikatoren zur Erkennung des Endpunktes gebraucht. Hierbei ist zu bemerken, dass die durch Kohlensäure verursachte Röthung beim Trocknen des aufgestrichenen Tropfens wieder schwindet, also die Reaktion auf starke Säure oder Basis nicht stört. In Gegenwart von Alkohol ist das Lackmuspapier viel weniger empfindlich als in rein wässrigen Lösungen.

2. Methylorange.

Dieser Indikator (vgl. S. 56 und 59) ist das Natrium- oder Ammoniumsalz der Dimethylin-p-azobenzol-p-sulfosäure (seltener findet man die violette, freie Säure). Er bildet ein krystallinisches, orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das den Farbstoff so zu sagen im chemisch reinen Zustande vorstellen sollte. Es kommen aber auch mit Dextrin verfälschte, nicht ganz klar lösliche Präparate im Handel vor, die man zurückweisen sollte.

Der Körper kam einige Zeit lang als wirklicher Farbstoff unter dem Namen Poirrier's Orange No. 3 im Handel vor, dann auch unter dem Namen Helianthin. Beide Namen sind, nachdem der vorliegende Körper gerade wegen seiner zu grossen Empfindlichkeit und entsprechender Unechtheit als zum Textil-Farbstoff unbrauchbar erkannt worden war, auf andere Farbstoffe übertragen worden, und sollten schon aus diesem Grunde nicht mehr für den Indikator gebraucht werden. Für diesen ist von Lunge, der ihn zuerst für diesen Zweck einführte (Berl. Ber. 1878, 1944; ausführlicher in Chem. Ind. 1881, 348 und in seinem Handbuche der Sodaindustrie, 1. Aufl., 1879) der Name „Methylorange“ vorgeschlagen worden, der eine Hindeutung auf seine Zusammensetzung giebt und nicht das Schleppende des systematischen Namens hat.

Nächst dem Lackmus ist das Methylorange wohl der verbreitetste aller Indikatoren und vielerorts hat er die Lackmustinktur selbst ganz verdrängt. Freilich lässt er sich nicht überall statt derselben anwenden, aber mit Hinzunahme von Phenolphthalein für gewisse Fälle erfüllt er in der That alle Erfordernisse eines Indikators für Alkalimetrie und Acidimetrie.

Selbst die Billigkeit spricht für Methylorange gegenüber Lackmus. Von ersterem verbraucht man nach Thomson's genauen Versuchen

0,5 ccm einer Lösung von 0,15 g im Liter für dieselbe Reaktion wie 0,5 ccm einer Lackmuspflösung, welche 20 g des trocknen Extraktes im Liter enthält, also bei guter Waare etwa 60 g Lackmus entspricht. Demnach ist das Aequivalent von 1 g Methylorange 400 g Lackmus. Nun kostet aber 1 kg Methylorange 16 M., 1 kg Ia Lackmus, selbst bei Bezug von 100 kg, 3 M.; geringe Lackmussorten sind nominell billiger, in Bezug auf den Farbstoffgehalt in Wirklichkeit theurer. Die 400 kg Lackmus, welche die gleichen Dienste wie das eine kg Methylorange leisten, kosten also 1200 Mark, oder 75mal so viel als die äquivalente Menge Methylorange¹⁾!

Man löst von dem (reinen) Methylorange 1 g in 1 l Wasser auf und verwendet zu jeder Titration nur so viel, dass bei alkalischen Lösungen eine eben merklich gelbe Färbung auftritt, wozu etwa 2 Tropfen der obigen Lösung genügen werden. Sollte durch die Verdünnung bei der Titrirung selbst die Farbe gar zu schwach werden, so setzt man noch einen Tropfen des Indikators zu. Keinesfalls darf man von diesem gleich anfangs zu viel nehmen, da bei zu starker Färbung der Uebergang unscharf wird. Deshalb wenden manche lieber eine verdünnere Lösung von Methylorange (etwa 1 : 10000) an, bei der man nicht so leicht den richtigen Zusatz überschreitet.

Eine andere, unbedingt zu beachtende Regel ist: dass man nur mit kalten Lösungen arbeite. In heissen Flüssigkeiten sind die Uebergänge nur ganz allmählich und der Endpunkt nicht mit irgend welcher Sicherheit zu erkennen. Bis 30° darf man im Nothfalle gehen, aber besser ist es, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten (vgl. Lunge und Marmier, Z. ang. Ch. 1897, 3). Auch grössere Mengen von Alkohol in der Lösung wirken störend.

Die etwas röthlichgelbe Farbe des Indikators wird durch alkalische Flüssigkeiten in ein reines Gelb verwandelt. Dies geschieht nicht nur durch freie Alkalien, sondern auch durch lösliche Karbonate, Bikarbonate, Sulfide, Silikate, Borate, arsenigsaure Salze, fettsaure Salze und überhaupt die Salze aller schwachen Säuren. Beim Zusetze einer starken Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) tritt keine Farbenänderung ein, trotz des Freiwerdens von CO₂, H₂S oder anderen schwachen Säuren, bis ganz kurz vor der Bildung des normalen Salzes der starken Säure, NaCl, Na₂SO₄ oder NaNO₃, abgesehen natürlich von der an der Einfallsstelle der Säure auftretenden, beim Umrühren verschwindenden Färbung. Ganz kurz vor der Neutralisation geht die ganz schwach gelbliche Farbe in eine tiefere, bräunliche Nuance über, die man früher als Endpunkt der Reaktion genommen hat. Beim Zusatz

¹⁾ Phenolphthalein kostet 30 M., Lackmoid 50 M. das kg.

noch eines Tropfens der Normalsäure tritt dann plötzlich eine entschieden rothe (nelkenrothe) Färbung ein, welche das Ende der Reaktion bedeutet.

Küster (vgl. S. 60) hat gezeigt, was man früher übersehen hatte, dass freie Kohlensäure in reinem Wasser oder Lösungen von Neutralsalzen starker Säuren schon eine Rothfärbung des Methylorange verursachen. Da nun beim Titiren von kohlensauren Salzen oder auch in den meisten anderen Fällen, wo man nicht mit absichtlichem Ausschluss aller Kohlensäure gearbeitet hat, die Flüssigkeit zuletzt mit CO_2 gesättigt sein wird, so darf man nicht bloss bis zu jener bräunlichen, früher als „Neutralfarbe“ betrachteten Nuance gehen, sondern muss so lange Säure zusetzen, bis ein wirkliches Roth auftritt. Um darüber sicher zu gehen, stellt man sich, ehe man darauf eingeübt ist, eine Vergleichslösung durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in reines Wasser, das mit 2 Tropfen des Indikators gefärbt ist, her.

Bei Anwendung von $\frac{1}{1}$ oder $\frac{1}{2}$ N.-Säure genügt unter allen Umständen ein einziger Tropfen, um den Farbenübergang mit voller Sicherheit zu erkennen, und das auch bei künstlicher Beleuchtung. Bei $\frac{1}{5}$ N.-Säure kann ebenfalls selbst ein vorher damit nicht Vertrauter nach einigen Versuchen, jedenfalls bei Vergleichung mit der wie oben hergestellten Normalfarbe, auf einen einzigen Tropfen genau arbeiten, doch nur bei ziemlich gutem Tageslicht oder bei weissem künstlichen Lichte (Auerlicht). An trüben Tagen oder bei gewöhnlichem Gaslicht wird man leicht um 1—2 Tropfen unsicher sein. Bei $\frac{1}{10}$ N.-Säure ist die Unsicherheit natürlich noch etwas grösser, doch hat die Anwendung einer so schwachen Normalsäure selbst für wissenschaftliche Arbeiten nur selten einen Zweck und kommt für Fabriklaboratorien gar nicht in Betracht.

Es ist unleugbar, dass der Uebergang von blau auf roth bei Lackmus und noch mehr derjenige von roth auf farblos oder umgekehrt bei Phenolphthalein schärfer als derjenige von gelb auf schwachroth (stark roth wäre schon zu viel!) bei Methylorange ist. Aber bei $\frac{1}{1}$ - oder $\frac{1}{2}$ -N.-Säure sind diese Vorzüge überhaupt nicht merklich, und selbst bei $\frac{1}{5}$ -N.-Säure kommt man nach einiger Uebung ebensoweit mit Methylorange als mit den anderen Indikatoren. Da nun das Methylorange den enormen Vorzug besitzt, dass man damit bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten kann und sogar muss, dass also eine Störung durch Wirkung auf das Glas ausser Betracht fällt und die Bestimmung in einem kleinen Bruchtheile der bei den anderen Indikatoren (wegen des anhaltenden, nach jedem Säurezusatz vorzunehmenden Kochens) erforderlichen Zeit ausgeführt wird, so wird man nicht anstehen, diesen Indikator in allen dafür passenden Fällen (s. u.) den übrigen vorzuziehen.

Böckmann empfiehlt, bei der Titration mit Methylorange zur besseren Erkennung des Endpunktes empfindliches neutrales Lackmuspapier anzuwenden. Die erste deutliche, aber an der Luft sehr bald wieder verschwindende schwache Röthung des Papiers soll als Endreaktion gelten. Ich kann das nicht empfehlen; es kann im Gegentheil zu Fehlern führen, denn was heisst: „sehr bald“? Wenn man über den letzten Tropfen Säure nicht ganz sicher ist, so notire man den Stand der Bürette, setze noch einen oder zwei Tropfen Säure zu, bis der Uebergang ganz entschieden vorhanden ist, und überzeuge sich, ob bei Zusatz eines Tropfens einer entsprechenden Normalnatronlösung die frühere Farbe zurückkehrt. Ist das der Fall, so war die letzte Ablesung richtig. Braucht man aber mehr als einen Tropfen Natronlauge, so muss dieser Ueberschuss von der verbrauchten Säure abgezogen werden. Für sehr genaue Arbeit ist überhaupt diese Probe durch Rücktitrirung zu empfehlen; für gewöhnliche Tagesarbeit wird sie sehr bald entbehrlich.

Die Chloride und Sulfide von Schwermetallen, wie Fe SO_4 , Fe Cl_2 , Cu SO_4 , Cu Cl_2 , Zn SO_4 , die mit Lackmus sauer reagiren, zeigen sich gegenüber Methylorange neutral.

Nach dem Gesagten ist es klar, dass das Methylorange zur Titrirung von Basen, im Besonderen des Gesammtalkalis, allen übrigen Indikatoren weit vorzuziehen ist. Es ist gleich anwendbar bei ätzendem Alkali, bei alkalischen Erden, bei Ammoniak, bei den Karbonaten und Bikarbonaten (bei Calciumkarbonat u. dgl. natürlich durch Zusatz von überschüssiger Säure und Rücktitriren mit Natron), bei Silikaten, Boraten, arsenigsauren Salzen und vor allem auch bei Sulfiden, da der Schwefelwasserstoff durchaus nicht störend wirkt. Die Fettsäuren der Seife u. s. w. sind ebenfalls ohne Wirkung, so dass man den Alkaligehalt der Seife in deren Lösung direkt damit titriren kann.

Anilin, Tolnidin, Chinolin, die gegen Lackmus und Phenolphthalein indifferent sind, verhalten sich gegen Methylorange als Basen und können mit diesem Indikator titirt werden (Lunge, Dingl. Journ. 251, 40; ferner Chem. Ind. 1893, 490).

Als Normalsäure kann man dabei zur Titrirung alkalischer Flüssigkeit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure anwenden, aber nicht Oxalsäure (s. u.).

Das Methylorange ist ferner der beste Indikator bei der Titrirung der starken Mineralsäuren: HCl , HNO_3 und H_2SO_4 . Hier titirt man natürlich so lange, bis die rothe Farbe der bräunlichen Mischfarbe Platz gemacht hat; als Normalflüssigkeit verwendet man Natron- oder Kalilauge, die man dabei gar nicht vor Anziehung von Kohlensäure zu schützen braucht, ja, wenn man will, geradezu eine Lösung von Natriumkarbonat. Natürlich kann man auch Barytlösung anwenden, doch hat

dies gar keinen Zweck. Da der Uebergang aus roth in bräunlich manchem Auge nicht ganz so deutlich wie der umgekehrte ist, so wird man sich in zweifelhaften Fällen überzeugen, ob ein Tropfen Normalsäure das Roth zurückbringt.

Thioschwefelsäure verhält sich wie oben genannte starke Mineralsäuren.

Nicht anwendbar ist Methylorange als Indikator zur Titrirung der organischen Säuren, sowohl der starken (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure), wie der schwachen (Essigsäure etc.). Hier findet der Uebergang nur allmählich und vor vollständiger Neutralisation statt.

Eigenthümlich verhalten sich einige mittelstarke Mineralsäuren. Bei der schwefligen Säure tritt der Farbenumschlag der Methylorange ein, wenn die Reaktion $\text{SO}_2 + \text{Na OH} = \text{Na H SO}_3$ gerade auf beendigt ist, also bei Entstehung des primären Natriumsulfits (Lunge, Dingl. pol. J. 250, 530). Demnach zeigt ein ccm $\frac{1}{1}$ -Normalnatronlauge nicht ein, sondern zwei Aequivalente (d. h. eine Molekel) $\text{SO}_2 = 0,064$ g an. Man kann sogar umgekehrt normales Natriumsulfit mit Salzsäure nach der Gleichung: $\text{Na}_2 \text{SO}_3 + \text{HCl} = \text{Na H SO}_3 + \text{Na Cl}$ damit titriren. Bei Phenolphtalein geschieht der Uebergang bei der Reaktion: $\text{SO}_2 + 2\text{Na OH} = \text{Na}_2 \text{SO}_3 + \text{H}_2 \text{O}$; hier zeigt also 1 ccm $\frac{1}{1}$ -N.-Natron 0,032 g SO_2 an. Lackmus giebt zwischen beide Reaktion fallende Resultate und ist gar nicht zu brauchen.

Zu beachten ist, dass die Thiosulfate gegen Methylorange neutral sind, also $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ damit nicht reagirt, während $\text{Na}_2 \text{SO}_3$, wie eben gezeigt, sich dagegen als alkalisch und erst Na H SO_3 als neutral verhält.

Die dreibasischen Säuren: Phosphorsäure und Arsensäure geben mit Methylorange die Neutralreaktion, wenn das erste der Wasserstoffatome gesättigt ist, und die Verbindung $\text{Na H}_2 \text{PO}_4$ etc. gebildet ist; sie verhalten sich also hier als einbasische Säuren, während sie gegenüber Phenolphtalein zweibasisch sind, d. h. der Farbenumschlag bei der Bildung von $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ eintritt und Lackmus auch hier ganz zweifelhafte Resultate giebt. Man kann also Phosphorsäure und Arsensäure, genau wie schweflige Säure, gleich gut mit Methylorange wie mit Phenolphtalein titriren, muss aber bei ersterem Indikator dem Normalalkali den doppelten Sättigungswerth als bei letzterem geben.

Besonders zu beachten ist das Verhalten der salpetrigen Säure gegenüber Methylorange. Dieser Farbstoff wird von freier salpetriger Säure zerstört, aber nicht plötzlich, sondern allmählich. Kleine Mengen davon, wie sie z. B. in der Kammerschwefelsäure und in sonstigen Schwefelsäuren des Handels vorkommen, wirken kaum je störend bei der Titrirung mit Methylorange. Anders ist es bei Titrirung von nitroser

Schwefelsäure und von gewöhnlicher, niedrige Stickstoffoxyde enthaltender Salpetersäure; hier verschwindet die Farbe des Indikators während der Operation. Man kann sich aber (Lunge's Taschenb. f. Soda-fabrikation, 2. Aufl., S. 140) sehr gut auf zweierlei Art helfen. Entweder erneuert man den Indikator während der Titration oder setzt ihn überhaupt erst kurz vor der Neutralisation zu, oder man übersättigt mit Normalnatron, setzt erst dann den Indikator zu und titirt mit Normal-säure zurück. Im übrigen verhält sich salpetrige Säure gegenüber Methylorange wie die starken Mineralsäuren, d. h. NaNO_2 reagirt damit neutral.

Die Thonerde steht ja in der Mitte zwischen Säuren und Basen. Gegenüber Methylorange verhält sich Aluminiumsulfat neutral, Thonerde selbst (im status nascendi) aber als Base. Wenn man also Natriumaluminat (für sich oder als Bestandtheil einer unreinen Soda) titirt, so wird der Farbumschlag bei Methylorange erst eintreten, wenn alles Natron und alle Thonerde in normale Sulfate umgewandelt sind. Jedoch reagirt das in der Flüssigkeit schwebende oder kolloidal gelöste Thonerdehydrat in der Kälte nur langsam und unvollständig und man muss deshalb etwa bei 40° titiren, wo dann der Farbumschlag erfolgt, wenn das Al_2O_3 in $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ übergegangen ist (vgl. Lunge, Z. ang. Ch. 1890, 293 und J. Soc. Chem. Ind. 1891, 314, gegenüber Bevan und Cross, die die Neutralisation bei einem früheren Punkte behauptet hatten). Man kann demnach in Natriumaluminat durch Titiren mit Normalsäure zuerst durch Phenolphthaleïn (das gegen Thonerde indifferent ist) das Na_2O , und dann durch Methylorange die Thonerde bestimmen.

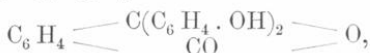
Methylorange kann zuweilen neben einem anderen Indikator, z. B. Phenolphthaleïn, gebraucht werden, um in einer und derselben Lösung verschiedene Bestandtheile zu bestimmen. Ein Beispiel dafür ist soeben beim Natriumaluminat gegeben worden. Ebenso kann man für technische Zwecke genau genug einen Gehalt an Natriumkarbonat in kaustischer Soda dadurch bestimmen, dass man erst mit Phenolphthaleïn auf farblos, dann mit Methylorange auf roth titirt; der erstere Indikator zeigt alles NaOH und die Hälfte des Na_2CO_3 , das in NaHCO_3 übergeht, der zweite die andere Hälfte des Karbonats (vgl. Lunge, Z. ang. Ch. 1897, 41 u. oben S. 60). Filsinger und Elsner bestimmen in Seifenlösungen zuerst das mit Fettsäuren verbundene Natron mit Methylorange in Normalsäure, dann in derselben Lösung, die jetzt gerade neutral ist, nach Zusatz von Kaliumchromat das Chlornatrium durch Silbernitrat.

Ein Gemisch von Methylorange und Phenolphthaleïnlösung wird durch saure, sowie basische Körper roth gefärbt, behält aber in völlig neutralen Lösungen seine hellgelbe Färbung (Gawalowski, Ztschr. anal. Ch. 1883, 397).

Die von B. Fischer und Philipp (Arch. Pharm. 23, 434) an Stelle des Methylorange empfohlene alkohollösliche Muttersubstanz desselben, das Dimethylamidoazobenzol, bietet nach Lunge (Ber. 18, 3290) und Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 196) nicht nur keinen Vortheil vor dem wasserlöslichen Methylorange, sondern ist sogar weniger empfindlich, wie eine neue Untersuchung von Lunge und Marmier (Zsch. f. angew. Chem. 1897, 3) entschieden bestätigt hat. Dasselbe gilt von dem äthylirten Produkte („Aethylorange“), das von manchen dem Methylorange vorgezogen wird, aber eher weniger empfindlich als dieses ist.

3. Phenolphtaleïn.

Dieser Körper, $C_{20}H_{14}O_3$, nach rationeller Formel:



welcher leicht völlig rein im Handel zu haben ist, wurde von Luck (Z. anal. Ch. 16, 322) als Indikator eingeführt. Er stellt ein krystallinisches, weisses Pulver vor, vom Schmelzpunkt 150° , kaum löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol. Er wird angewendet in einer Lösung in 100 Th. 90—95 proc. Alkohol, von der man für jede Titrirung etwa 2 Tropfen braucht. Ein Ueberschuss ist hier nicht, wie bei Methylorange, von Schaden.

Die farblose Lösung von Phenolphtaleïn wird durch die kleinste Spur eines fixen Alkalis schön roth, und dieser Uebergang macht es zu einem der empfindlichsten Indikatoren, dessen Gebrauch leider grade dadurch eine grosse Einschränkung erfährt, dass er zu empfindlich auch gegen die schwächsten Säuren, namentlich Kohlensäure, ist, welche die rothe alkalische Lösung ebenso wie die starken Säuren entfärben.

Ganz unanwendbar ist Phenolphtaleïn für Titration von Ammoniak oder überhaupt in Gegenwart von Ammoniaksalzen. Ebenso bei Gegenwart irgend grösserer Mengen von Alkohol.

Das eigentliche Gebiet des Phenolphtaleïns ist, abgesehen von der qualitativen Reaktion auf Alkalien und alkalische Erden, die Titration schwächerer Säuren, von der Oxalsäure bis herab zur Essigsäure. Hier ist Methylorange ganz unbrauchbar und Lackmus nicht so empfindlich. Jedoch muss die zur Titration angewendete Natronlauge frei von Kohlensäure sein, da sonst diese die Reaktion ganz ungenau macht (Ammoniak ist natürlich ganz ausgeschlossen, s. o.). Man kann auch nicht, um dies zu vermeiden, in der Hitze titriren; bei Essigsäure schon darum nicht, weil sich dann ein Theil derselben verflüchtigen würde, bei Citronensäure etc. entsteht nach Thomson in der Hitze ein gegen Phenolphtaleïn alkalisches Normalsalz, so dass man unscharfe Resultate

erhalten würde. Man wird aber auch mit etwas kohlenensäurehaltigem Natron eine gute Titrirung der fixen organischen Säuren machen können, wenn man heiss arbeitet, nach erfolgter annähernder Neutralisation erkalten lässt und dann erst austitriert.

Bei Phosphaten und Arseniaten ist der Neutralisationspunkt erreicht, wenn die Verbindungen Na_2HPO_4 und Na_2HAsO_4 gebildet sind; bei Sulfiten ist das Normalsalz, Na_2SO_3 , gegen Phenolphthalein neutral.

Eine geröthete Phenolphthaleinlösung wird durch eine Anzahl gegen Lackmus nur ganz schwach oder kaum merklich saurer Körper (Bor-säure, arsenige Säure, doppelt-chromsaures Kali, ja selbst arabisches Gummi) entfärbt.

Es ist kaum nöthig zu sagen, dass man auch starke Mineral-säuren mit Phenolphthalein titriren kann, aber da auch hier natürlich die schwer erfüllbare Forderung der völligen Ausschliessung von Kohlen-säure aus der Normallauge und sogar aus der Luft während der Titri-rung, oder aber Titrirung bei anhaltendem Kochen gestellt werden muss, so steht dieser Indikator schon für diesen Zweck erheblich hinter dem Methylorange zurück.

Wo es sich darum handelt, ätzende fixe Alkalien und al-kalische Erden zu bestimmen, ist Phenolphthalein unbedingt der schönste und empfindlichste Indikator, wenn NaOH , KOH , Ca(OH)_2 oder Ba(OH)_2 für sich allein, ohne Karbonat, in Lösung vorhanden sind, was freilich bei den Alkalien kaum je in der Praxis auftreten wird. Bei Gegenwart von Karbonaten der Alkalien muss in der unten anzugeben-den Weise auf die Bildung von Bikarbonaten Rücksicht genommen werden. Bei den alkalischen Erden, deren Karbonate in Wasser fast un-löslich sind, verhält es sich anders. Hier gelingt es, nach Cl. Winkler (bestätigt durch Küster und durch Lunge a. a. O.) bei vorsichtigem Zusatz von Salzsäure durch Entfärbung des Phenolphthaleins den Punkt zu treffen, wo grade aller Aetzkalk oder Aetzbaryt gesättigt sind; die kleine Menge CO_2 , welche durch den nächsten Tropfen Normalsäure aus dem kohlen-sauren Salze frei wird, entfärbt das Phenolphthalein und zeigt das Ende der Reaktion an. Man kann dies auch für die Bestimmung von kohlen-sauren neben kaustischen Alkalien benutzen, indem man der betreffenden Lösung einen Ueberschuss von Chlorbaryum zusetzt und dadurch alle Kohlensäure an Baryt bindet. Dies ist sogar die ge-naueste Methode für diesen Zweck, doch muss man die Salzsäure in das Gemisch langsam eintropfen und fortwährend gut umrühren oder schütteln.

Für Titration kohlen-saurer Alkalien muss man zwischen der Arbeit in der Hitze und in der Kälte unterscheiden. In der Hitze, d. h. bei Austreibung der Kohlensäure, wirkt Phenolphthalein ganz wie Lackmus.

Man kann also selbstverständlich kohlensaure Alkalien damit bestimmen, aber das Kochen muss dabei noch länger als bei Lackmus dauern. Freilich ist der Farbumschlag viel schöner als bei Methylorange, und der Theorie nach ist auch die Empfindlichkeit grösser; aber die Nothwendigkeit des langen Kochens macht bei Anwendung von Glasgefässen durch deren unvermeidlichen Angriff den Vortheil in Bezug auf Empfindlichkeit ganz illusorisch. Es hat also keinen Zweck, Phenolphtaleïn in diesem Falle zu verwenden.

In der Kälte verhält sich das Phenolphtaleïn gegen kohlensaure Alkalien folgendermaassen. So lange die durch die Reaktion: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entstehende Kohlensäure noch genügend Soda vorfindet, um damit Bikarbonat zu bilden, aber immer noch etwas Soda im Ueberschuss vorhanden ist, bleibt die rothe Farbe bestehen. Wenn aber alles in NaHCO_3 übergegangen ist, und nun noch freie Kohlensäure auftritt, so verschwindet die Farbe, da freie CO_2 eben diese Farbe zerstört. Früher glaubte man dies (nach Warder, Amer. Chem. J. 3, No. 1) direkt zur Bestimmung des Alkaligehaltes in normalen Karbonaten benutzen zu können, wobei jedes Aequivalent der Normalsäure natürlich zwei Aequivalente Alkali anzeigt ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$), und man verwendet diese Reaktion namentlich zur Bestimmung von Natriumkarbonat neben Aetznatron in der Art, dass man zunächst mit Phenolphtaleïn auf farblos titirt, wobei alles NaOH und die Hälfte des Na_2CO_3 gesättigt werden und dann entweder kochend weitertitirt, oder bequemer (vgl. S. 72) Methylorange zusetzt und kalt austitirt. Das Resultat der zweiten Titration, mit 2 multiplicirt, giebt das ursprünglich vorhandene Na_2CO_3 ; das NaOH folgt aus der Differenz zwischen der ersten und zweiten Titrirung.

Diese Bestimmung ist, wie Küster gezeigt hat, nicht ganz genau, wofür er eine Erklärung durch die elektrolytische Dissociationstheorie giebt (vgl. S. 61). Lunge (Z. f. angew. Ch. 1897, 41) weist nach, dass die Methode für Bestimmung von sehr wenig Karbonat neben viel NaOH , z. B. in kaustischer Soda, genügend genau ist (vgl. oben S. 72), aber nicht bei viel Karbonat mit wenig NaOH .

Die Bestimmung von Natriumkarbonat neben Natriumbikarbonat mit Hülfe von Phenolphtaleïn erfolgt auf dieselbe Weise. Man titirt zunächst bis zur Entfärbung, welche dann eintritt, wenn die Hälfte des vorhandenen Karbonates in Bikarbonat verwandelt ist. Aldann titirt man die zum Kochen erhitze Flüssigkeit bis zur zweiten bleibenden Entfärbung. Die für die erste Entfärbung nöthigen Kubikcentimeter Säure, mit 2 multiplicirt, geben den Gehalt an einfachkohlensaurem Salz, und die Anzahl dieser Kubikcentimeter, abgezogen von der ganzen Summe verbrauchter Kubikcentimeter, geben als Differenz die dem

doppeltkohlensauen Salze entsprechenden Kubikcentimeter (vgl. auch Kippenberger, Z. ang. Ch. 1894, 495).

Schwefelkalium oder Schwefelnatrium lässt sich unter Anwendung von Phenolphthalein mit Säure titrieren. Die rothe Färbung verschwindet hierbei genau, wenn die Hälfte des an Schwefel gebundenen Natriums sich in Na HS verwandelt hat:



Anilin, Toluidin, Chinolin und die meisten Alkaloide wirken auf Phenolphthalein nicht und ihre Salze können daher mit Normalnatron wie freie Säuren titriert werden.

Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 185) fasst viele der oben angegebenen Thatsachen in folgender Tabelle zusammen, in der die Ziffern die Zahl der Wasserstoffatome angeben, die im Molekel der Säure durch Natrium ersetzt wird, wenn Neutralität eintritt. Wenn der Endpunkt mit dem Indikator nicht genau zu erkennen ist, findet sich nur ein Strich in der Tabelle.

Tabelle der Basicität der Säuren mit den verschiedenen Indikatoren beim Titrieren mit Natronlauge.

S ä u r e n	Methylorange	Phenolphthalein		Lackmus	
	in der Kälte	in der Kälte	kochend	in der Kälte	kochend
Schwefelsäure H_2SO_4 . . .	2	2	2	2	2
Salzsäure HCl	1	1	1	1	1
Salpetersäure HNO_3 . . .	1	1	1	1	1
Thioschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	2	2	2	2	2
Kohlensäure H_2CO_3	0	1 (verdünnt)	0	—	0
Schweflige Säure H_2SO_3 . .	1	2	—	—	—
Phosphorsäure H_3PO_4 . . .	1	2	—	—	—
Arsensäure H_3AsO_4	1	2	—	—	—
Arsenige Säure HAsO_2 . . .	0	—	—	0	0
Salpetrige Säure HNO_2 . .	Indikator zersetzt	1	—	1	—
Kieselsäure H_2SiO_4	0	—	—	0	0
Borsäure H_3BO_3	0	—	—	—	—
Chromsäure H_2CrO_4	1	2	2	—	—
Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	—	2	2	2	2
Essigsäure $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	—	1	—	1 (nahezu)	—
Buttersäure $\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2$. . .	—	1	—	1 „	—
Bernsteinsäure $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.	—	2	—	2 „	—
Milchsäure $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$	—	1	—	1	—
Weinsäure $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. . .	—	2	—	2	—
Citronensäure $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. .	—	3	—	—	—

Ebenso wie für Natron gilt die Tabelle auch für Ammoniak, mit Ausnahme des Phenophthaleins, das bekanntlich bei Ammon keinen scharfen Endpunkt giebt.

Andere Indikatoren.

Die Zahl derselben ist ausserordentlich gross, aber sie sind eigentlich sämmtlich überflüssig und die von ihren Erfindern gerühmten Vorzüge sind theils ganz illusorisch, theils werden sie durch Nachtheile aufgewogen. Es sei daher auf die Seite 61 angeführten Werke verwiesen und hier nur wenige Worte über einige der wichtigeren derselben gesagt.

Lackmoid, ein von Traub und Hock (Berl. Ber. 1894, 2615), ferner von Förster (Z. ang. Ch. 1890, 163) dargestellter und als Indikator empfohlener Körper, wird in Alkohollösung gebraucht. Es hat weit mehr Analogie mit Methylorange als mit Lackmus, dem es nur darin ähnelt, dass es von Säuren roth gefärbt und durch Alkalien wieder gebläut wird. Es ist bedeutend empfindlicher als Lackmus, namentlich auch in der Anwendung als Reaktionspapier. Es ist nicht geeignet zur Titration von Karbonaten, Sulfiten und Sulfiden, aber zu der von Boraten und Silikaten. Neutrale Chromate reagiren damit stark alkalisch, die sauren Chromate neutral, was gestattet, eine Beimischung von neutralem Chromat zu saurem durch Lackmoidpapier zu entdecken (Lackmuspapier ist hierzu nicht brauchbar). Zur Titration organischer Säuren ist es nicht brauchbar.

Blaues Lackmoidpapier zeigt auch bei künstlicher Beleuchtung eine reinblaue Farbe, während Lackmuspapier dann violett erscheint; es ist kaum empfindlicher als dieses. Roth's Lackmoidpapier (das man vor Luft geschützt aufbewahren muss) ist empfindlicher als rothes Lackmuspapier und hält den Farbstoff besser fest.

Verschiedene Azofarbstoffe sind dem Methylorange analog, aber stehen ihm sämmtlich nach. Von Dimethylamidoazobenzol und von Aethylorange ist bereits die Rede gewesen (S. 73). Tropäolin 00 wurde (schon vor Einführung des Methylorange) von v. Miller empfohlen (B. B. 11, 460) und findet sich noch jetzt als Indikator im Handel. Es färbt sich, ebenso wie Methylorange, durch stärkere Säuren roth und wird von Kohlensäure nicht verändert; es steht aber dem Methylorange an Empfindlichkeit so weit nach, dass es für irgend genaueres Arbeiten als ganz unbrauchbar bezeichnet werden muss. Es ist daher zu bedauern, dass es (hoffentlich jetzt nicht mehr so oft wie früher) häufig mit Methylorange verwechselt worden ist und sogar nicht selten von den Verkäufern statt desselben geliefert worden ist.

Tropäolin 000 wird durch Alkalien geröthet; Kohlensäure stört die Reaktion.

Kongoroth wird durch Säuren blau gefärbt, durch Alkalien wird die rothe Farbe wieder hergestellt. Freie Kohlensäure färbt es blauviolett, saure Salze wirken nicht ein, so dass man damit z. B. freie Säure im Aluminiumsulfat nachweisen sollte. Dieser Indikator wurde anfangs sehr gerühmt und viel angewendet. Bald aber erkannte man, dass er für die Mehrzahl der Fälle unanwendbar und sehr wenig empfindlich sei. Nach Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 175) ist Kongoroth ein Indikator von nur zweifelhaftem Werthe, da ihm namentlich die Empfindlichkeit des Farbenüberganges mangle, da Salze (Sulfate, Chloride, Nitrate aller Alkalien) die Undeutlichkeit des Endpunktes erhöhen und da es selbst zur Auffindung freier Säure, wofür es in erster Linie bekanntlich empfohlen wird, weniger empfindlich sei als alle anderen zu gleichem Zwecke hervorragend geeigneten Indikatoren. Ebenso ist man davon zurückgekommen, das Kongoroth-Reaktionspapier dem Lackmuspapier gleichzustellen oder es ihm gar vorzuziehen.

Kurkuma hat nur Bedeutung in der Anwendung als Reaktionspapier. Das gelbe Papier wird durch Alkalien rothbraun, aber seine Empfindlichkeit steht derjenigen des Lackmuspapiers bedeutend nach. Es hat im Wesentlichen nur Bedeutung für die Titration von dunkelgefärbten Lösungen organischer Säuren, bei denen die anderen Indikatoren versagen.

Poirrier's Blau C_4B (Engel und Ville, C. r. **100**, 1073; Engel, Z. anal. Ch. 1888, 30) würde eine grosse Lücke ausfüllen, wenn es allgemeiner brauchbar wäre. Dieser Farbstoff wird schon durch die allerschwächsten Säuren verändert, gegen die alle anderen Indikatoren unempfindlich sind. Borax, welches gegen alle anderen Indikatoren alkalisch ist, reagirt gegen Poirrier's Blau sauer und hört die saure Reaktion erst bei völliger Neutralisation der Borsäure auf. In gleicher Weise reagiren auch einfachsaure phosphorsaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral sind, gegen den neuen Indikator sauer, und auch hier tritt erst bei völliger Sättigung der Phosphorsäure der Farbumschlag ein. Arsensäure verhält sich ganz analog der Phosphorsäure. Man wollte diesen Indikator namentlich zur Bestimmung von ätzenden neben kohlensauen Alkalien verwenden. Da dies aber nur in ganz konzentrirten Lösungen mit irgend welcher Genauigkeit geschehen kann, so ist der Indikator kaum praktisch brauchbar.

Nicht selten zeigen, wie aus Obigem ersichtlich, verschiedene Indikatoren bei einer und derselben chemischen Substanz verschiedene Reaktion an. So ist neutrales Kaliumchromat und Natriumacetat gegen

Phenolphthalein neutral, gegen Lackmus und Kurkuma schwach alkalisch und gegen Poirrier's Blau letztgenannte Substanz sauer. Einfachsaure phosphorsaure und arsensaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch reagiren, sind gegen Phenolphthalein neutral und gegen Poirrier's Blau sauer. Ebenso reagirt Borax, welcher gegen alle anderen Indikatoren alkalisch ist, sauer gegen Poirrier's Blau. Borsäure, die auf Kurkumapapier bekanntlich eine den Alkalien ähnliche rothe Färbung erzeugt, ist ohne Einwirkung auf Methylorange, so dass man die Säure unter Anwendung von Methylorange mit Boraxlösung titriren kann. — Urin, der gegen Lackmus und Phenolphthalein meist sauer reagirt, verhält sich gegen Lackmoid stark alkalisch. — Frische Milch zeigt gegen Lackmus neutrale resp. amphotere Reaktion und ist gegen Lackmoid entschieden alkalisch, gegen Phenolphthalein entschieden sauer u. s. w.

Normallösungen.

Für technisch-chemische Untersuchungen wird eine grosse Anzahl von Normallösungen gebraucht, von denen die nur für specielle Zwecke gebrauchten natürlich in dem Abschnitte beschrieben werden, wo ihre Anwendung vorkommt. An dieser Stelle behandeln wir nur diejenigen Normallösungen, welche allgemeinere Verwendung haben und in vielen Zweigen der Technik gleichzeitig gebraucht werden.

Allgemeines.

Die Normallösungen werden entweder nach Aequivalenten oder auf Gewichtseinheiten der zu bestimmenden Substanz gestellt oder (wenn sie nicht leicht unverändert aufzubewahren sind) nur ungefähr eingestellt und für jede Versuchsreihe von Neuem titrirt.

Am häufigsten kommt die erstgenannte Art in Anwendung. Man versteht dann unter „Normallösung“, im engeren Sinne auch „ $\frac{1}{1}$ Normallösung“, eine Flüssigkeit, von der jedes Liter ein Wasserstoffäquivalent des zu untersuchenden Bestandtheiles in Gramm anzeigt¹⁾. Dass dann eine $\frac{1}{2}$ normale, $\frac{1}{5}$ normale, $\frac{1}{10}$ normale Lösung (oft abgekürzt in $\frac{1}{2}$ N., $\frac{1}{5}$ N., $\frac{1}{10}$ N.) entsprechend geringere Mengen anzeigen, versteht sich von selbst.

¹⁾ Der Vorschlag von Clemens Winkler (1883), nicht die einfache Valenz, sondern das Molekel des Wasserstoffs, also H_2 , als „normal“ zu bezeichnen, ist nicht durchgedrungen und ist von ihm selbst aufgegeben worden.

Meist, aber nicht immer, bezieht sich das Verhältniss des Gramm-äquivalentes auch auf die Zusammensetzung der Normallösung selbst. So enthält z. B. eine $\frac{1}{1}$ N.-Salzsäure 36,5 g HCl im Liter; eine $\frac{1}{1}$ N.-Schwefelsäure, da H_2SO_4 zwei vertretbare Wasserstoffatome enthält, $\frac{98}{2} = 49$ g H_2SO_4 , eine $\frac{1}{5}$ N.-Schwefelsäure $\frac{98}{2 \times 5} = 9,8$ g H_2SO_4 u. s. w. Aber dies ist eigentlich nur ein Zufall. Es kommt nicht darauf an, was die Normallösung enthält, sondern was sie anzeigt. Eine $\frac{1}{1}$ Normalsalzsäure soll im Liter je ein Grammäquivalent einer Base anzeigen, also z. B. 31 g NaOH oder $\frac{171}{2} = 85,5$ g $\text{Ba}(\text{OH})_2$, und dies wird allerdings der Fall sein, wenn sie ein Grammäquivalent HCl = 36,5 im Liter enthält. Aber eine $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleonlösung ist nicht eine solche, welche $\frac{1}{10}$ Aequivalent $\text{KMnO}_4 = \frac{158}{10} = 15,8$ g im Liter enthält, sondern eine solche, welche $\frac{1}{10}$ Aequivalent (Valenz) Sauerstoff = $\frac{16}{2 \times 10} = 0,8$ g O per Liter abgibt. Da nun nach der Gleichung:



2 Molekel KMnO_4 liefern müssen: $5 \times 16 = 80$ O, so brauchen wir für eine $\frac{1}{10}$ N.-Permanganatlösung: $\frac{2 \times 158}{100} = 3,16$ g reines Kaliumpermanganat, also nur ein Fünftel des obigen Betrages von 15,8 g.

Die Normallösungen, welche nach Aequivalenten gestellt sind, haben den Vortheil, dass man sie ohne weitere Rechnung auf alle Fälle anwenden kann, für die man sie überhaupt brauchen kann. Eine $\frac{1}{1}$ N.-Natronlauge wird also, wie man jederzeit aus dem Kopfe rechnen kann, pro cem 0,0365 g HCl oder 0,049 g H_2SO_4 oder 0,063 HNO_3 oder 0,060 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ anzeigen; eine $\frac{1}{1}$ N.-Schwefelsäure oder $\frac{1}{1}$ N.-Salzsäure giebt uns pro cem 0,031 Na_2O oder 0,040 NaOH oder 0,053 Na_2CO_3 oder 0,056 KOH oder 0,069 K_2CO_3 u. s. w. Eine $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleonlösung zeigt 0,0056 Fe oder 0,0063 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ an. Es ist daher weitaus das Gebräuchlichste, solche für mehrfache Zwecke anwendbare Normallösungen nach dem Aequivalentverhältnisse darzustellen.

Aber schon bei Lösungen dieser Art empfiehlt sich in besonderen Fällen ein anderer Modus. Gesetzt, ein Techniker habe bei der Titrirung ein ausschliessliches Interesse daran zu vergleichen, ob eine gewisse ihm gelieferte (oder von ihm zu liefernde) Waare einem bestimmten Gehalte entspricht, dann wird es für ihn viel bequemer, weil zeiter sparend sein, wenn er die Titrirflüssigkeit so stellt, dass sie eine einfache Gewichtsmenge der vorliegenden Substanz, sei es 1 oder 5 oder 10 g per Liter u. s. w. anzeigt.

* Dieser Modus der Titerstellung ist vor Allem da angebracht und ganz allgemein zu empfehlen, wo eine Lösung immer oder doch fast ausschliesslich nur zur Bestimmung einer einzigen Substanz dient, z. B. Silberlösung für Bestimmung des Gehaltes an Chlornatrium, sei es in Produkten der Soda- oder der Salinenindustrie, im Chilisalpeter, im Trink- oder Kesselspeisewasser, im Sulfat u. s. w. oder umgekehrt Chlornatriumlösung zur Bestimmung des Silbers. Es hat dann gar keinen Zweck, die Lösungen auf Aequivalente zu stellen, also etwa eine $\frac{1}{10}$ N-Silberlösung, die pro ccm 0,0585 g NaCl anzeigt, was beim Titriren jedesmal eine nicht gut im Kopfe auszuführende Rechnung verursacht; viel besser bereitet man z. B. durch Auflösen von 2,906 g reinem Silbernitrat eine Lösung, welche pro ccm 0,001 g NaCl anzeigt.

Ein dritter Modus ist der, dass man den Titer überhaupt nicht nach chemischen Formeln, sondern nach empirischen Proben stellt. Um z. B. Gerbstoff nach der Löwenthal'schen Methode durch Chamäleon zu bestimmen, würde es ganz nutzlos sein, eine auf die chemische Formel des reinen Tannins gestützte, den zur Oxydation desselben erforderlichen Sauerstoff repräsentirende Menge von Kaliumpermanganat abzuwägen. Das würde gar keinen Werth haben, da der Chamäleonverbrauch hier nicht wie bei anorganischen oder einfachen organischen Substanzen (Oxalsäure) direkt aus der Formel abzuleiten und unter allen Umständen derselbe ist, vielmehr kommt es auf die Art der Ausführung, die Temperatur, die Schnelligkeit des Zusatzes u. s. w. an, und muss man daher den Titer des zunächst in willkürlicher einfacher Menge abgewogenen Chamäleons mit einem wirklichen Tannin, Hautpulver u. dgl. empirisch feststellen.

Normalsäuren.

Von diesen braucht man eigentlich nur die Salzsäure und für gewisse Zwecke (aber nicht der Alkalimetrie) die Oxalsäure zu verwenden. Die früher allgemein angewendete Normalschwefelsäure ist vollkommen überflüssig und ist namentlich in Folge der Empfehlung in Lunge's Taschenbuch für die Soda-Industrie sehr allgemein durch Salzsäure verdrängt worden, die den dreifachen Vorzug besitzt, dass sie für mehr Fälle (nämlich auch für Titration von Erdalkalien etc.) anwendbar ist, dass man die Kontrolle ihres (zunächst auf reines Natriumkarbonat zu stellenden) Titers durch gewichtsanalytische Bestimmung mit Silbernitrat viel genauer als diejenige der Schwefelsäure durch Chlorbaryum vornehmen kann, und dass sie in der Kälte eine erheblich stärkere Avidität als Schwefelsäure hat; auch bewirkt ihr Charakter als einbasische Säure das Fortfallen mancher durch Hydrolyse bei sauren Sulfaten vorkommenden Störungen.

Es giebt in der That keinen einzigen Vorzug, den die Schwefelsäure als Normalsäure aufweisen könnte; sie ist deshalb vollkommen entbehrlich und wird hier um so weniger berücksichtigt werden, als ihre Bereitung genau wie diejenige der Normalsalzsäure stattfindet.

Normalsalpetersäure ist ebenfalls fast ganz entbehrlich. Sie kann überall durch Salzsäure ersetzt werden, mit einziger Ausnahme des Falles, wo man in einer alkalischen Lösung (z. B. Rohsodalauge) das Chlorid durch Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indikator bestimmen will und zu diesem Zwecke genau so viel Normalsalpetersäure zusetzt, als nach der früheren Titrirung mit Salzsäure zur Neutralisirung des Alkalis erforderlich ist. Dazu braucht man aber gar keine titrirte Salpetersäure, wenn man als Indikator für die Neutralisation Methylorange anwendet, auch kann man den Säureüberschuss ohne Gefahr für die Silbertitration mit Soda oder Natriumbikarbonat in geringem Ueberschuss abstumpfen.

Normaloxalsäure ist zwar von F. Mohr als „Grundlage der Alkalimetrie“ aufgestellt worden, hat aber so viele Schattenseiten, dass sie wohl in der Alkalimetrie kaum mehr angewendet wird, ausser allenfalls zur Urprüfung der Titerflüssigkeiten, worin sie aber auch dem Natriumkarbonat weit nachsteht. Ihre berechtigte Verwendung findet sie namentlich zur Titerstellung von Chamäleonlösung (wofür sie ebenfalls nicht das allerbeste Mittel ist) und zur Bestimmung der „Basis“ im Weldon-Schlamm, also einer heut nur sehr wenige ausserenglische Fabriken interessirenden Operation.

Als Grundlagen (Ursubstanzen) für die Alkalimetrie und Acidimetrie sind verschiedene Substanzen angewendet worden, von denen hier erwähnt sein mögen: Natriumkarbonat, Oxalsäure, Kaliumtetroxalat, Kaliumtartrat.

Allen übrigen sowohl an Verbreitung wie an wirklichem Werth weit vorausstehend ist das Natriumkarbonat, das sich mit grösster Leichtigkeit vollkommen rein und wasserfrei darstellen und abwägen, und mit grösster Genauigkeit mittels Salzsäure und Methylorange (bei gehörigen, allerdings recht umständlichen Vorsichtsmaassregeln, auch mit Lackmus oder Phenolphthaleïn, vgl. S. 64 u. 74) titriren lässt. Man findet im Handel allerdings nicht gerade sehr häufig eine „chemisch-reine Soda“, welche absolut frei von jeder Spur von Chlorid ist, aber man kann sich solche aus reinem Natriumbikarbonat leicht herstellen (das man allenfalls noch durch Auswaschen mit kleinen Mengen destillirten Wassers völlig von Chlorid und Sulfat befreit, vgl. u.), was umsomehr anzurathen ist, als man dabei zugleich die Forderung verwirklichen kann, eine sowohl von Natriumoxyd wie von Wasser vollkommen freie Substanz darzustellen.

Will man reine Soda des Handels verwenden, so muss man sich unbedingt überzeugen, dass sie sich völlig klar in Wasser löst, nach Neutralisirung mit Salpetersäure keine Trübung mit Silbernitrat und nach Uebersättigung mit Salzsäure keine Reaktion auf Sulfate zeigt. Man löse dabei keine zu geringe Menge, etwa 2–3 g auf, versäume aber natürlich nicht, die Lösung so weit zu verdünnen, dass keine Ausscheidung von Chlorbaryum eintreten kann. Eine ganz schwache Opalescenz mit Silbernitrat wird fast immer beobachtet werden, aber der einigermaassen geübte Chemiker kann schon beurtheilen, ob eine quantitativ überhaupt bestimmbare Menge von Chlorid vorhanden ist. Gesetzt, die Soda habe sich als rein erwiesen, so muss sie in wasserfreien Zustand übergeführt werden. Zu diesem Zwecke kann man sie in einem Platintiegel unter öfterem Umrühren 20 Minuten lang in der Art erhitzen, dass nur der Boden des Tiegels glühend wird. Sie darf dabei nicht zusammensintern, weil in diesem Falle schon ein wenig Natriumoxyd entstehen kann. Die geglühte Substanz wird noch warm in ein gut verschliessbares Wägegöläschen geschüttet und mit diesem im Exsikkator aufbewahrt; oder aber man lässt den Platintiegel im Exsikkator erkalten und wägt aus ihm die für die Titerstellung bestimmten (3–5) Proben gleich direkt hintereinander in ebensoviele Bechergläser aus, wobei der Tiegel auf der Wage immer bedeckt sein muss.

Wenn man mit Natriumbikarbonat beginnt, so muss man dasselbe natürlich ebenfalls wie oben auf Freisein von unlöslichen Substanzen, von Chlorid und Sulfat prüfen. Sollte es die beiden letzteren noch enthalten, so lässt es sich wegen seiner Schwerlöslichkeit davon durch Auswaschen befreien; man kann es aber leicht gleich rein genug kaufen. Man kann es nun, ganz wie die Soda, im Platintiegel durch Erhitzen von dem zweiten Aequivalent Kohlensäure und dem Wasser befreien, aber es ist weit sicherer, die Erhitzung bei mässiger, geregelter Temperatur vorzunehmen. Lunge (Zsch. f. angew. Ch. 1897, 522) hat gezeigt, dass das Bikarbonat schon durch wenige Minuten dauernde Erhitzung auf 260–270° vollkommen in Na_2CO_3 übergeführt wird. Wenn man das Muster im Sandbade oder Luftbade $\frac{1}{2}$ oder 1 Stunde nicht über 300° erhitzt, so wird man sicher sein, weder Bikarbonat, noch Wasser, noch Natriumoxyd darin zu haben.

Obwohl man mit Leichtigkeit im Handel genügend reines Bikarbonat erhalten kann, so muss der Techniker doch manchmal aus äusseren Gründen mit einer unreinen, selbst Unlösliches enthaltenden Waare vorlieb nehmen und muss sie dann selbst reinigen, um zu einer reinen Ursubstanz für Titerstellung zu gelangen. Reinitzer (Zsch. angew. Ch. 1894, 551) verfährt dazu wie folgt: Man erwärmt ca. 250 ccm destillirtes Wasser in einem hohen Becherglase (am besten aus Jenaer Gerätheglas;

gewöhnliches Glas verursacht manchmal Verunreinigung) auf 80° und trägt unter Umrühren kleine Mengen Bikarbonat bis zur Sättigung ein, wobei ein Theil der Kohlensäure unter Aufschäumen entweicht. Wenn sich auch beim Umrühren nichts mehr auflöst, filtrirt man durch ein Faltenfilter, am besten im Warmwassertrichter, in einen Kolben und kühlt auf 10—15° ab. Dabei scheidet sich eine reichliche Menge eines grobkrySTALLINISCHEN Salzes ab, ein Gemenge von Bikarbonat und „Trona“ ($\frac{4}{3}$ Karbonat, vgl. Zsch. angew. Ch. 1893, S. 3, 446, 573), das sich ohne Anwendung eines Papierfilters, und daher ohne Verunreinigung durch Papierfasern, durch einen Trichter, dessen Hals mit einem Platin-konus¹⁾ verschlossen ist, von der Mutterlauge trennen lässt. Man saugt diese ab, wäscht einigemal mit kleinen Mengen kalten Wassers nach, die jedesmal wieder vollständig abgesaugt werden, überträgt das Salz in eine Platinschale, die man bis zu einer bei Tageshitze kaum sichtbaren Rothglut erhitzt²⁾; nach dem Erkalten wird es zerrieben und wieder getrocknet.

Sörensen (Z. anal. Chem. 36, 639) will, höchst überflüssigerweise, das Natriumkarbonat aus abgewogenem, reinem, normalem Natriumoxalat durch Glühen desselben herstellen. Dieses Salz soll nach ihm wasserfrei, nicht hygroskopisch sein und sich bei 125—150° trocknen lassen. Der von ihm angeführte Uebelstand beim Glühen von Natriumkarbonat, dass dabei etwas Natriumoxyd entstehen könne (der, wenn man verfährt, wie oben beschrieben, bei Bikarbonat garnicht existirt), würde aber doch beim Glühen des Oxalats zur Umwandlung in Karbonat erst recht auftreten können!

Jedenfalls müssen für die Herstellung bzw. Kontrolle einer Normal-säure die entsprechenden Mengen von Soda jedesmal einzeln abgewogen werden; man darf nicht, wie es manchmal vorgeschrieben und selbst in Hochschul-Laboratorien geübt wird, etwa eine Normal-Sodalösung, sagen wir von 53 g im Liter, herstellen und von dieser für die einzelnen Versuche bestimmte Mengen herauspipettiren. Dadurch belastet man sich mit den auch bei kalibrierten Messgefässen noch immer vorhandenen Ungenauigkeiten der Abmessung, des Ablaufens u. s. w., Ungenauigkeiten, die vielmal grösser sind als die Fehler beim Abwägen, und die bei einer so wichtigen Operation, wie es die Zubereitung einer für längere Zeit dauernden Normallösung ist, unbedingt vermieden werden müssen.

¹⁾ Oder einfach durch einen lose eingesetzten Glasstopfen. G. L.

²⁾ Wenn man nach dieser Vorschrift arbeitet, wäre man, vor allem bei den hier in Frage kommenden grösseren Mengen, keineswegs sicher, nicht einzelne Stellen zu überhitzen und Spuren von Natriumoxyd zu erzeugen. Man wird weit besser das Salz nur scharf trocknen, zerreiben und mischen und dann die für Titerstellung bestimmten kleinen Mengen im Luftbade auf höchstens 300° erhitzen; vgl. oben. G. L.

Zur Herstellung einer $\frac{1}{1}$ N.-Salzsäure verfährt man wie folgt.

Man verdünnt zunächst reine Salzsäure auf ca. 1,020 spec. Gewicht, so dass man eine Säure erhält, welche etwas über die Normalstärke (36,5 g HCl pro Liter) enthält. Diese füllt man in eine Bürette und titirt damit eine frisch geglühte Probe chemisch reiner Soda vom Gewichte w , wozu man x ccm Säure braucht.

Wenn die Säure wirklich normal wäre, so müsste $x = \frac{w}{0,053}$ sein,

was aber kaum eintreffen wird; vermuthlich wird man weniger Säure brauchen. Man berechnet nun nach der obigen Formel, wie viel Kubikcentimeter wirkliche Normalsäure gebraucht werden sollten; diese Zahl y ist also $= \frac{w}{0,053}$ und x wird kleiner als y sein. Um nun zu erfahren,

wie stark man die interimistische Säure verdünnen muss, damit sie normal wird, setzen wir $u = \frac{1000 x}{y}$. u ist dann die Zahl der Kubikcentimeter der intermistischen Säure, welche man in den Mischcylinder einfüllt und durch Zusatz von reinem Wasser auf 100 ccm bringt.

Wenn man brauchbare Normalnatronlauge vorrätig hat, kann man diese dazu benutzen, um durch eine völlig analoge Methode die interimistische Säure zu untersuchen und auf Normalsäure zu bringen.

Die fertig gemischte Normalsäure muss nun aber jedenfalls durch Titiren neuer Proben von geglühter reiner Soda darauf untersucht werden, ob sie völlig richtig, also $x = y$ ist. Sehr wünschbar ist noch eine weitere Kontrolle durch Bestimmung des Chlorgehaltes mittels Silbernitrat. 10 ccm der Säure ($= 0,365$ HCl) sollen 1,435 g AgCl ergeben.

Bei der Abwägung der Soda ist Folgendes zu beachten. Um den Einfluss der Ablesungsfehler der Bürette möglichst zu verringern, soll man einerseits möglichst nahe an die volle Fassung der Bürette herangehen, andererseits aber nicht mehr als eine Büettenfüllung verbrauchen. Wird z. B. für die Titration nur 20 ccm Säure verbraucht, so ist der Einfluss der Ablesungsfehler doppelt so gross wie bei 40 ccm. Kommt man aber über 50 ccm hinaus, muss man also die Bürette nachfüllen, so hat man vier, statt zwei Ablesungen; daher ist die Genauigkeit bei 60 ccm geringer als bei 40 ccm. Die ganze Büettenfüllung von 50 ccm entspricht bei $\frac{1}{1}$ N.-Säure einem Gewichte von 2,650 g Soda. Man wird also jedenfalls über 2 g, aber nicht über 2,5 g Soda für jeden Einzelversuch abwägen.

Bei Zuhülfenahme eines Kugelschwimmers (Fig. 29, S. 48) kann man bei in $\frac{1}{10}$ ccm getheilten Büetten noch 0,01 ccm ablesen; allermindestens auf 0,02 ccm. Ohne Schwimmer wird man kaum mit grösserer Sicherheit als $\pm 0,02$ ccm ablesen können.

Man gewinnt, wie gezeigt, nichts, wenn man die Sodamenge so gross nimmt, dass man mehr als eine Bürettenfüllung von 50 ccm verbraucht, weil dann die Ablesungsfehler sich verdoppeln. Noch weniger aber ist es anzurathen, in diesem Falle eine gewöhnliche Bürette von 100 ccm Inhalt anzuwenden, denn solche lassen sich nicht genauer als höchstens auf $\frac{1}{5}$ ccm eintheilen, und dabei ist der Ablesungsfehler doppelt so gross wie bei den in $\frac{1}{10}$ ccm getheilten 50 ccm-Büretten. Doch könnte man, wenn sehr viele Analysen der Art auszuführen sind, „Kugelbüretten“ nach Art der Lunge'schen Kugelnitrometer (siehe den Abschnitt: „Gasvolumeter“) anwenden, bei denen der obere Theil kugelförmig oder cylindrisch erweitert ist und die genaue Theilung erst etwa bei 60 oder 70 ccm anfängt. Auf ähnlichem Principe beruhen die Messapparate von Bleier (S. 52).

Um sicher zu wissen, was die Resultate der Versuche bedeuten, berechne man aus jedem Einzelversuch einen Koeffizienten für die Normal-säure, indem man die für die abgewogene Soda der Theorie nach erforderliche Säuremenge berechnet und diese in die wirklich verbrauchten ccm dividirt; der Quotient giebt die Zahl, mit der man die Resultate der Titrirung multipliciren muss, um die vorhandene Menge Soda zu finden. Gesetzt z. B. man habe 2,5000 g Soda abgewogen und bei der Titration 47,00 ccm Säure verbraucht. Man hätte von einer ganz richtigen Säure $\frac{2,500}{0,053} = 47,15$ ccm brauchen müssen. Die Säure ist also ein

wenig zu stark, und die Ablesungen müssen mit $\frac{47,00}{47,15} = 0,9968$ multiplicirt werden, um sie auf richtige Normal-säure zurückzuführen.

Man übersehe ja nicht, dass alle Normallösungen nicht nur bei 15° eingestellt werden, sondern auch, wenn sie später bei einer von 15° um mehr als 1—2° abweichenden Temperatur gebraucht werden, nach S. 45 dafür korrigirt werden müssen.

Um sich auf die Richtigkeit seiner Normal-säure wirklich verlassen zu können, muss man mindestens drei, besser aber vier Proben anstellen, bei denen die grössten Abweichungen der wie oben berechneten Koeffizienten den Betrag von 0,0010 nicht übersteigen sollen, so dass das Mittel einen Maximalfehler von $\pm 0,0005$ hat. Ein geübter Chemiker kann noch genauer arbeiten, aber über die Hälfte dieses Fehlers, also einen möglichen Irrthum von $\pm 0,025$ Proc., wird man schwerlich hinwegkommen und $\pm 0,01$ Proc. dürfte als die nur mit den höchsten wissenschaftlichen Vorsichtsmaassregeln, Beobachtungen durch Kathetometer u. s. w. erreichbare Genauigkeit angesehen werden. Da nun bei jeder Benutzung der Normallösung wieder neue kleine Fehler gemacht werden können, so ist unter allen Umständen die zweite Decimalstelle

der Procente bei alkalimetrischen und acidimetrischen Operationen unsicher, und selbst die Richtigkeit der ersten Decimalstelle, d. h. ein Tausendstel des Gesamtbetrages, nur bei sehr sorgfältiger Arbeit zu verbürgen. Analysen der Art auf mehr als zwei Decimalstellen der Procente auszurechnen, ist also ganz widersinnig.

In wissenschaftlichen Laboratorien begnügt man sich meist damit, eine Titirflüssigkeit annähernd richtig darzustellen und die Ablesungen vermittels des wie oben ermittelten Koefficienten zu berichtigen. In technischen Laboratorien, wo man einerseits grosse Mengen von Normallösungen auf einmal darstellt, andererseits die jedesmalige Berichtigung der Ablesungen zu viel Zeit braucht und Gelegenheit zu Irrthümern giebt, ist es viel besser, trotz etwas grösserer Mühe die Lösungen so nahe richtig zu stellen, dass eine Korrektur nicht mehr nöthig ist. In den meisten Fällen wird es ausreichen, wenn die Abweichung von einer richtigen Normallösung nicht über $\pm 0,0002$ beträgt, um sie vernachlässigen zu können.

Mundy (J. Chem. Soc. **73**, 658) will Normalsäure dadurch herstellen, dass er aus Schwefelsäure und Kochsalz HCl entwickelt und dieses in eine gewogene Wassermenge leitet und die Gewichtszunahme bestimmt. Dieser Vorschlag dürfte kaum viel Beachtung finden.

In Fabriken verwendet man für die Betriebsanalysen und für viele Laboratoriumszwecke $\frac{1}{1}$ N.-Säure, bei der die Umschläge der Farbe des Indikators unter allen Umständen sehr deutlich sind. Man nimmt dann entsprechend mehr Substanz zur Analyse, und kann auch mit weniger genauen Wagen und Messgeräthen für die Praxis genügende Genauigkeit erlangen. Oft aber muss man doch im Laboratorium feiner arbeiten, und hat dann die Wahl zwischen $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{10}$ N.-Säure. Man stellt diese am einfachsten durch entsprechende Verdünnung von $\frac{1}{1}$ Normalsäure her, muss aber unbedingt die fertige Säure nach S. 82 auf ihre Richtigkeit kontroliren, wobei man für $\frac{1}{2}$ N.-Säure etwa 1,000—1,250 g, für $\frac{1}{5}$ N.-Säure 0,4—0,5 g, für $\frac{1}{10}$ N.-Säure 0,2—0,25 g Soda abwägt. Um nicht eine zu grosse Anzahl von Normalflüssigkeiten zu haben (was auch zu Verwechselungen führen kann), wird man wohl meist neben der $\frac{1}{1}$ N.-Säure nur noch eine andere führen, wozu dann die $\frac{1}{5}$ N.-Säure am meisten zu empfehlen ist. Die $\frac{1}{2}$ N.-Säure gewährt gegenüber der $\frac{1}{1}$ N.-Säure noch nicht genügenden Vortheil. Andererseits ist die $\frac{1}{10}$ N.-Säure allzu verdünnt; man braucht doch, um den Farbumschlag des Indikators sicher zu beurtheilen, mindestens zwei Tropfen davon, kommt also gar nicht weiter damit als mit einer $\frac{1}{5}$ N.-Säure, von der man nur einen Tropfen für denselben Zweck braucht. Wer aber nicht auf einen Tropfen, d. i. doch 0,02—0,03 ccm genau titiren und ablesen kann, der ist überhaupt kein Chemiker, wird also besser mit verdünnten

Normallösungen gar nicht arbeiten. Für einen Chemiker ist aber ein Tropfen $\frac{1}{5}$ N.-Säure schon die Grenze dessen, was die Empfindlichkeit der Indikatoren, sowie die anderen Quellen von Ungenauigkeiten als zuverlässiges Mehr oder Weniger erscheinen lassen; es ist also die anscheinende grössere Genauigkeit der $\frac{1}{10}$ N.-Lösung ganz illusorisch, denn bei dieser wird man doch nicht auf einen, sondern nur auf zwei Tropfen sicher gehen können, und man hat dabei den Uebelstand in den Kauf zu nehmen, dass man weit öfter die Bürette neu füllen muss, was die Ablesungsfehler verdoppelt (vgl. S. 85).

Man bereitet in Fabriken meist ein grösseres Quantum von Normal-säure, etwa den Inhalt eines Säureballons, d. h. etwa 50—60 l. Selbstverständlich muss man dies für den Laboratoriumsgebrauch in kleinere Gefässe, Glasstöpselflaschen von höchstens 5 Liter, umfüllen, was am besten gleich von vornherein geschieht. Wenn man aber nicht so viele kleinere Gefässe vorrätig oder keinen Raum dafür hat, und den Inhalt des grossen Ballons nur nach und nach abfüllt, so versäume man nicht, diesen gut zu verschliessen und vor jeder neuen Abfüllung gründlich durchzuschütteln, aus dem S. 50 angegebenen Grunde.

Normaloxalsäure.

Obwohl diese Säure für die Alkalimetrie ganz überflüssig (bei Anwendung von Methylorange übrigens gar nicht anwendbar) ist und selbst bei der Bestimmung ätzender Erdalkalien neben den Karbonaten vollkommen durch Salzsäure ersetzt werden kann (vgl. Küster, Z. anorg. Ch. 18, 127 und Lunge, Z. angew. Ch. 1897, 41), so mag ihre Darstellung hier doch angeführt werden, weil sie von verschiedenen Chemikern als Grundlage der Alkalimetrie und namentlich oft noch für die der Chamäleon-titrirung angewendet wird. Die ihr von F. Mohr¹⁾ zugetheilte ausgedehnte Rolle einer „Ursubstanz“ spielt sie heute keinesfalls, weil es zu schwierig ist, eine chemisch reine Oxalsäure von genau richtigem Wassergehalt zu erhalten oder darzustellen. Diese Schwierigkeit ist keineswegs durch den Vorschlag von Hampe überwunden worden, statt der krystallisirten Oxalsäure, $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, durch Sublimation bei 100° die wasserfreie Säure, $C_2H_2O_4$, darzustellen, schon deshalb, weil diese äusserst hygroskopisch ist.

Cl. Winkler giebt zur Herstellung reiner Oxalsäure die folgende Vorschrift. (Uebungen in der Maassanalyse 2. Aufl. S. 61.) Man löst $\frac{1}{2}$ kg käufliche Oxalsäure im gleichen Gewicht siedender Salzsäure von 1,07 spec. Gew., stellt die dazu gebrauchte Porzellanschale in Eiswasser, lässt unter beständigem Umrühren auskrystallisiren, bringt das Krystall-

¹⁾ Genaueres in Mohr-Classen's Titrimethode, 7. Aufl., S. 105 ff.

mehl auf einen mit Glaswolle verstopften Trichter, lässt abtropfen und deckt mehrmals mit Salzsäure nach. Dann löst man wieder in reiner siedender Salzsäure, kühlt abermals unter Umrühren ab, deckt das abgetropfte Krystallwasser mit wenig kaltem Wasser und löst zum dritten Male, diesmal in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers. Das wie oben erhaltene Krystallmehl wird wieder gedeckt und noch zwei- bis dreimal derselben Behandlung unterworfen. Das Endprodukt überlässt man in einem kühlen Raume auf einer mehrmals gewechselten Unterlage der Trocknung. Es ist frei von Chlor und mineralischem Rückstand, ist aber noch nicht frei von Flüssigkeitseinschlüssen und muss deshalb vor der Anwendung entwässert werden. Dies geschieht am besten durch 5—6 stündiges Trocknen bei 60° (bei 100° verflüchtigt sich ziemlich viel Oxalsäure). Die trockene Oxalsäure, deren Formel nun $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ist, muss natürlich in dichtschiessenden Gläsern aufbewahrt werden; will man sie zur Titerstellung verwenden, so beschickt man mehrere Wägegöläschen mit je etwa 0,2 g, trocknet nochmals im Luftbade mehrere Stunden bei $60\text{--}80^{\circ}$, lässt verschlossen erkalten und nimmt dann erst die genaue Wägung vor.

Für technische Laboratorien wird wohl diese ziemlich umständliche Reinigungsmethode meist zu unbequem; sein man kommt bestenfalls damit nicht weiter als mit dem viel leichter zugänglichen reinen Natriumkarbonat. Winkler empfiehlt sie auch nur zur Urprüfung, nicht zur Darstellung von Normaloxalsäure. Die Urprüfung dabei wird natürlich zuerst mit einer Normalalkalilauge ausgeführt und mit dieser erst wieder die Normalsäure gestellt, was für die eigentliche Alkalimetrie den Nachtheil hat, dass bei der Uebertragung von dem Normalalkali zur Normalsäure unvermeidliche kleine Unsicherheiten entstehen, deren Betrag unbedingt grösser als bei der direkten Prüfung der Normalsäure mit Natriumkarbonat ist.

Aus einer Oxalsäure von bekannter Beschaffenheit ist eine Normaloxalsäure sehr leicht herzustellen. Man berechnet, wie viel von der vorliegenden Substanz gleich 63,000 g reiner $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist (wo es nicht auf grosse Genauigkeit ankommt, nimmt man eben ohne weiteres die käufliche krystallisirte reine Oxalsäure, von der man vollkommen trockene und nicht verwitterte Krystalle aussucht), und löst diese Menge zu 1 l Wasser bei 15° auf. Dies giebt $\frac{1}{1}$ N.-Oxalsäure; für verdünntere Normallösungen nimmt man entsprechend weniger Oxalsäure oder stellt sie aus der koncentrirten durch Wasserzusatz her.

Ein grosser Uebelstand der Oxalsäurelösungen ist es, dass sie sich selbst in verschlossenen Flaschen allmählich zersetzen, am schnellsten am Lichte, aber auch bei Aufbewahrung im Dunklen. Koncentrirte Lösungen halten sich immerhin einige Zeit, aber verdünnte, wie z. B. die

in der Wasseranalyse gebrauchte $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäure, müssen fortwährend frisch bereitet werden. Eine Nachprüfung des Titors kann natürlich immer leicht durch Normalnatron erfolgen, wobei man Lackmus oder Phenolphthalein anwenden und für genauere Arbeit mit geringerem Ueberschuss der Lauge kochen, dann aber schnell abkühlen und kalt zurücktitiren muss, um den Kohlensäuregehalt der Natronlauge unschädlich zu machen (vgl. S. 65).

Von anderweitigen Methoden zur Urprüfung von alkalimetrischen Lösungen seien folgende angeführt, aber, da sie nur wenig Verbreitung gewonnen haben, auf die Originalabhandlungen (oder den kurzen Auszug in Mohr-Classen S. 111) verwiesen.

Saures Kaliumchromat mit Phenolphthalein nach Richter (Zsch. f. anal. Ch. **21**, 205), nach der Reaktion: $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_4 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2 \text{CrO}_4 + \text{H}_2 \text{O}$.

Kaliumtetraoxalat, $\text{HK C}_2 \text{O}_4 \cdot \text{H}_2 \text{C}_2 \text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2 \text{O}$, nach Ulbricht und Meisel.

Saures weinsaures Kali (Weinstein) nach A. Bornträger (Zsch. anal. Ch. **31**, 56).

Kaliumbiodat nach Meineke (Chem. Ztg. 1895, 2), nach der Reaktion: $\text{KH}(\text{J O}_3)_2 + \text{KOH} = 2\text{KJ O}_3 + \text{H}_2$.

Kaliumjodat nach Greger (Zsch. angew. Ch. 1890, 353, 385), nach der Reaktion: $\text{KJ O}_3 + 5\text{KJ} + 6\text{HCl} = 6\text{J} + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2 \text{O}$. Wir kommen hierauf bei der Jodometrie zurück.

Jodsäure nach Riegler (Ch. Cbl. 1897, I, 1169); vgl. bei Thio-sulfat.

Der Werth von Normalsäuren ist folgender für je ein cem $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{10}$ N.-Säure in Gramm des zu bestimmenden Körpers:

	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$
Kalihydrat	0,0560	0,0280	0,0112	0,0056
Kaliumoxyd	0,0470	0,0235	0,0094	0,0047
Kaliumkarbonat	0,0690	0,0345	0,0138	0,0069
Natriumhydrat	0,0400	0,0200	0,0080	0,0040
Natriumoxyd	0,0310	0,0155	0,0062	0,0031
Natriumkarbonat	0,0530	0,0265	0,0106	0,0053
Baryumhydrat	0,0855	0,0427	0,0171	0,00855
Baryumkarbonat	0,0985	0,0492	0,0197	0,00985
Strontiumhydrat	0,0608	0,0304	0,01226	0,00608
Strontiumkarbonat	0,0738	0,0369	0,01476	0,00738
Calciumhydrat	0,0370	0,0185	0,0074	0,0037
Calciumoxyd	0,0280	0,0140	0,0056	0,0028
Calciumkarbonat	0,0500	0,0250	0,0100	0,0050
Magnesia, MgO	0,0202	0,0101	0,00404	0,00202
Magnesiumkarbonat	0,0422	0,0211	0,00844	0,00422

Normalnatronlauge.

Als Normalalkali wird am meisten das Natron angewendet. Zwar ist von F. Mohr an dessen Stelle das Kali, von Anderen Ammoniak und Barytwasser vorgeschlagen und vielfach angewendet worden, was aber heute in technischen Laboratorien wohl nicht mehr oft geschieht¹⁾. Der einzige für das Kali anzuführende Grund ist der, dass es das Glas etwas weniger als das Natron angreife, was allerdings bei gleicher procentischer Konzentration, aber kaum bei der gleichen Anzahl von Molekeln in der Flüssigkeitseinheit der Fall zu sein scheint²⁾. Mohr hatte gefunden, dass mit Natronlauge gefüllte Büretten manchmal Längsrisse bekamen, was bei Kalilauge nicht eintrat; es kommt aber jedenfalls so selten vor, dass man deshalb nicht vom Natron abzugehen braucht.

Ammoniak ist für Normallaugen empfohlen worden, weil es weniger leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht und das Glas nicht angreift. Aber diesen Vortheilen (von denen der erste doch nur im relativen Maasse vorhanden ist) steht der grosse Nachtheil der Veränderlichkeit durch Abdunsten von NH_3 entgegen. Selbst $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{5}$ N.-Lösungen sind diesem so stark ausgesetzt, dass sie nicht irgend längere Zeit ohne Kontrolle gebraucht werden können; keinesfalls darf man sie in einer nicht ganz dicht verschlossenen Bürette auch nur kurze Zeit stehen lassen.

Barytlösung kann man, da sie bei Einwirkung der Luftkohlensäure einen Niederschlag von Baryumkarbonat giebt, nur mit allen den lästigen Kautelen gegen diese Reaktion verwenden. Sie ist nur schwierig normal zu stellen und noch schwieriger so zu erhalten, muss also immer mit einem Reduktionskoeffizienten verwendet werden. Diesen Schattenseiten stehen gar keine wirklichen Vortheile gegenüber, so dass von ihrer Verwendung, ausser bei Titration von organischen Säuren mit Phenolphthaleïn, S. 73, nur abgerathen werden kann.

Wir kommen also auf Natron zurück, welches vor dem Kali schon den Vorzug hat, dass man Aetznatron von sehr hohem Grade der Reinheit zu mässigem Preise kaufen kann. Es ist für den vorliegenden Zweck durchaus nicht nöthig, das theure aus Natrium bereitete Produkt zu verwenden, da die unbedeutende Verunreinigung der besten weissen

¹⁾ Die Agrikulturchemiker scheinen allerdings vielfach die Barytlösung zu gebrauchen.

²⁾ Man vergleiche die Beobachtungen von Lunge und Millberg, Z. angew. Ch. 1897, 398, über Angriff der Quarzkieselsäure durch Lösungen der Alkalihydrate und Karbonate.

kaustischen Soda des Handels mit Chlorid, Sulfat, Silikat und Aluminat hier gar nichts schadet. Die unangenehmste Verunreinigung, diejenige mit Karbonat, das ja schon durch die Luftkohensäure gebildet wird, fehlt auch in dem aus Natrium bereiteten Artikel nicht.

Um $\frac{1}{1}$ Normalnatron darzustellen, sucht man von bestem weissen Aetznatron des Handels (am besten ist meist das aus Ammoniak soda bereitete) klar durchsichtige Stücke heraus, befreit sie von etwa am Rande vorhandenen trüben Stellen durch Abschaben und wägt davon 50 g pro Liter ab. Dies löst man auf, bringt bei 15° genau auf die Marke des Literkolbens und titirt nun 50 ccm dieser provisorischen Lauge mit einer nach S. 85 richtig gestellten Normalsalzsäure unter Anwendung von Methylorange, bis zum Auftreten der ersten schwachen durch CO_2 verursachten Rosafärbung (S. 69). Man wird mehr als 50 ccm Säure brauchen; nennen wir die verbrauchte Menge ccm : n. Wir finden nun die Zahl der ccm unserer provisorischen Lauge, welche man mit reinem Wasser auf ein Liter verdünnen muss, um richtiges $\frac{1}{1}$ Normalnatron zu erhalten, durch den Ausdruck: $\frac{50000}{n}$.

Selbstverständlich muss die so hergestellte Lauge von neuem auf ihre Richtigkeit geprüft werden; ebenso selbstverständlich kann man in genau analoger Weise schwächere als $\frac{1}{1}$ Normallaugen darstellen.

Bekanntlich darf man kaustische Natronlauge nicht in Flaschen mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahren, da dieser bald im Halse der Flasche festwächst. Schon gutes Bestreichen mit Paraffin oder Vaseline (nicht im Ueberschuss!) hilft dagegen. Andere umbinden den Glasstöpsel mit Bindfaden, oder stecken ihn in einen weiten Kautschukschlauch, oder nehmen gleich einen Kautschukstopfen. Korkstopfen sind nicht brauchbar, da sie bald mürbe werden und Bruchstücke davon in die Lauge fallen.

Es ist nicht rätlich, sehr grosse Mengen von Normalnatronlauge auf einmal für längeren Gebrauch darzustellen, da das Glas der Gefässe doch dadurch allmählich angegriffen wird und der Titer der Lauge sich ein wenig verändern kann. Wenn man Lackmus oder Phenolphthalein anwendet, so muss man, um irgend genauere Resultate zu erhalten, schon von vornherein die Lauge kohlenstofffrei machen und später im Gebrauche, namentlich auch in der Bürette selbst, fortwährend gegen Anziehung von Kohlensäure schützen. Man vergleiche darüber Mohr-Classen's Titirmethode, 7. Aufl., S. 20 u. 108.

Hier soll darauf nicht weiter eingegangen werden; bei gröberen Arbeiten ist die vollständige Abhaltung der Kohlensäure nicht nöthig und bei feineren wird sie durch Anwendung von Methylorange vollkommen unnöthig gemacht. Man könnte sogar daran denken, bei diesem

Indikator die Natronlauge durch eine normale Lösung von Natriumkarbonat zu ersetzen, die man einfach durch Auflösen einer abgewogenen Menge (53 g für 1 l $\frac{1}{1}$ Normallösung) bei 15° herstellt. Doch ist dies nicht zu empfehlen, weil das Natriumkarbonat (das übrigens das Glas bei längerer Wirkung auch in der Kälte ein wenig angreift) an den Bürettenspitzen, Flaschenhälsen u. dgl. herauswittert, was ohne fortwährende Aufmerksamkeit in dieser Beziehung zu schlimmen Irrthümern führen kann.

Will man doch statt Natronlauge sich der Kalilauge bedienen, so wird man natürlich ganz wie für Natron beschrieben verfahren, nur eine grössere Menge von Kalihydrat auflösen, entsprechend dem höheren Atomgewicht des Kaliums und den meist vorhandenen grösseren Verunreinigungen des käuflichen Kalihydrats.

Barytlösung wird meist nur von empirischer Stärke dargestellt.

„Nach Stutzer¹⁾ verfährt man bei der Bereitung von Barytwasser wie folgt. 35 g Aetzbaryt und 5 g Chlorbarium werden zu einem Liter gelöst. Beim Filtriren des Barytwassers beobachtet man, um dasselbe ganz klar zu erhalten, folgende Vorsichtsmaassregeln: Die zum Aufbewahren der Titerflüssigkeit dienende Flasche wird mit stark verdünnter Salzsäure ausgespült, auf den Boden der Flasche eine fingerdicke Schicht Petroleum gegossen, dann in den Hals ein Glastrichter gesetzt, dessen Rohr bis zur Petroleumschicht verlängert ist, in den Trichter ein an den Wänden dicht anliegendes glattes Filter gebracht, in welches nach dem Anfeuchten mit destillirtem Wasser ebenfalls etwas Petroleum gegossen wird. Die Flasche mit dem zu filtrirenden Barytwasser setzt man höher als die den Trichter tragende und bringt aus der ersteren mittels eines Hebers, an welchem man durch einen Schraubenhahn den Zufluss reguliren kann, das Barytwasser aufs Filter. Die filtrirte Flüssigkeit wird, ohne sie viel mit Luft in Berührung zu bringen, geschüttelt, indem man sie in starke rotirende Bewegung versetzt.“

Der analytische Werth von Normallösungen von Alkalien ist für $\frac{1}{1}$ — $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ N.-Lauge ausgedrückt in Gramm pro ccm der Lauge:

¹⁾ Gef. Privatmittheilung an Dr. Böckmann.

	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$
Salzsäure ¹⁾	0,0365	0,01825	0,0073	0,00365
Salpetersäure ¹⁾	0,0630	0,00315	0,0126	0,0063
Schwefelsäure ¹⁾	0,0490	0,0245	0,0098	0,0049
Phosphorsäure ²⁾				
a) mit Methylorange . .	0,0710	0,0355	0,0142	0,0071
b) - Phenolphthalein . .	0,0355	0,01775	0,0071	0,00355
Oxalsäure ³⁾	0,0630	0,0315	0,0126	0,0063
Weinsäure ³⁾	0,0750	0,0375	0,0150	0,0075
Citronensäure	0,0698	0,0349	0,0140	0,00698
Essigsäure ³⁾	0,0600	0,0300	0,0120	0,0060

Chamäleonlösung.

Hierunter versteht man eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche stets zu Oxydationswirkungen gebraucht wird, wobei das KMnO_4 fünf Achtel seines Sauerstoffs abgibt, nach der Gleichung:



Eine $\frac{1}{1}$ normale Lösung wäre nach der S. 80 gegebenen Erklärung eine solche, die pro ccm 0,008 g Sauerstoff abgibt und die man durch Auflösen von 31,6 g reinen Kaliumpermanganats zu einem Liter erhalten würde. Da jedoch wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes eine so starke Lösung nicht ohne Gefahr des Auskrystallisirens bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden kann, so verwendet man nie stärkere als $\frac{1}{2}$ normale Lösung, sehr häufig aber viel schwächere: $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$ oder sogar $\frac{1}{100}$ N.-Chamäleon. Dies ist auch im vorliegenden Falle ganz gut thunlich, da hierzu kein fremder Indikator nöthig ist, d. h. kein besonders zugesetzter Farbstoff, der durch die Beendigung der Reaktion eine Aenderung zeigt, wozu aber immer ein gewisser Ueberschuss der Titirflüssigkeit gehört, weil die betreffenden Aenderungen nur durch Massenwirkungen von Ionen zu Stande kommen, die nie einen unendlich kleinen Betrag annehmen können. Beim Chamäleon aber ist das Ion MnO_4' selbst gefärbt, gleichgiltig, ob das entsprechende positive Ion H^+ oder K^+ u. s. w. ist, und zwar ist diese Färbung eine sehr inten-

¹⁾ Gegenüber allen Indikatoren.

²⁾ Vgl. S. 71 u. S. 74. Die hier gegebenen Werthe beziehen sich auf das Anhydrid, P_2O_5 .

³⁾ Mit Lackmus oder Phenolphthalein. Die Werthe beziehen sich auf die krystallisirten Säuren, einschliessl. Krystallwasser bei Oxalsäure und Citronensäure.

sive. So lange das Ion MnO_4' durch die oben angeführte Reaktion zerstört und in andere farblose Ionen übergeführt wird, wird die Flüssigkeit natürlich farblos bleiben oder wird nur diejenige schwache Färbung annehmen, welche durch die Entstehung von Ionen aus den anderen an den Reaktionen statthabenden Substanzen verursacht wird, z. B. diejenige des dreiwertigen Eisenions aus dem zweiwertigen. Diese Färbungen sind aber in den Fällen, wo Chamäleon angewendet wird, in verdünnten Lösungen äusserst wenig intensiv und verschwinden ganz gegenüber derjenigen der MnO_4' -Ionen. Sobald also nur ein Tropfen einer $\frac{1}{100}$ N.-Chamäleonlösung auf 100 und mehr ccm Wasser im Ueberschuss ist, tritt die intensiv purpurne, in kleinen Mengen rosaroth gefärbung des Chamäleons auf und zeigt die Beendigung der Reaktion.

Bei Chamäleon wird man also stärkere Normallösungen hauptsächlich aus dem Grunde anwenden, weil in der Mehrzahl der Fälle sonst eine sehr unbequem grosse Menge der Lösung zur Titration verbraucht werden würde. Es giebt aber doch noch einen anderen Grund, weshalb man nur gezwungener Weise mit sehr schwachen Chamäleonlösungen arbeitet oder arbeiten sollte. Das Chamäleon wirkt nämlich auf die selbst in dem gewöhnlichen destillirten Wasser enthaltenen Verunreinigungen ein und verliert dadurch von seinem Oxydationswerth. Es ist deshalb eine ganz bestimmte Regel, dass man eine frischbereitete Chamäleonlösung nicht gleich in Gebrauch nimmt, vielmehr möglichst lange, mindestens 3 oder 4 Tage wartet, ehe man ihren Titer stellt, bis die oxydirbaren Substanzen des Wassers ihre Wirkung erschöpft haben. Nun ist aber die Titerstellung einer sehr verdünnten Chamäleonlösung aus dem einfachen Grunde keine sehr genaue, weil dabei von der zur Urprüfung verwendeten Substanz ein zu geringes Gewicht bezw. Volumen verwendet werden kann, und weil daher die unvermeidlichen Fehler zu stark ins Gewicht fallen. Der naheliegende Kunstgriff, erst eine concentrirtere Lösung darzustellen, deren Titer genau zu bestimmen und dann durch Zusatz von Wasser eine schwächere Lösung herzustellen, führt gerade wegen der Wirkung des Chamäleons auf dieses Verdünnungswasser wieder zu Ungenauigkeiten, deren Betrag nicht gut vollständig ermittelt und in Rechnung gezogen werden kann. Man kann sich ja dadurch helfen, dass man dem zu verwendenden Wasser schon vorher ein wenig Chamäleon zusetzt und es damit 8—14 Tage stehen lässt; wenn es dann in grösserer Masse nur einen eben sichtbaren rosenrothen Schein besitzt, so wird man es zur Verdünnung von stärkeren Chamäleonlösungen ohne merklichen Fehler benutzen können. Ebenso wird kein merklicher Fehler entstehen, wenn man eine mit gewöhnlichem destillirten Wasser verdünnte Chamäleonlösung sofort nach ihrer Herstellung benutzt. Aber gerade dies führt ja wieder auf die Regel: so

verdünnte Chamäleonlösungen nicht im Vorrath zu behalten, sondern nur stärkere Lösungen (höchstens $\frac{1}{10}$ Normal) anzufertigen und genau zu titriren, und aus diesen nach Bedarf $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{100}$ Lösung für sofortige Verwendung herzustellen.

So lange man obige Umstände nicht genügend erkannt und gewürdigt hatte, galt die Chamäleonlösung für unbeständig und einer oftmaligen Nachprüfung bedürftig — ganz abgesehen von der weit hinter der Gegenwart zurückliegenden Zeit, wo man dazu nicht das damals kaum zugängliche krystallisirte reine Kaliumpermanganat, sondern rohe, manganathaltige und Braunstein ausscheidende Lösungen verwendete. Heut ist dies eben anders, und wenn die Chamäleonlösung vor Verdunstung, Staub etc. geschützt wird, so liegt kein Grund vor, warum sie nicht unbegrenzt haltbar sein sollte¹⁾. Immerhin wird eine Nachprüfung nach längeren Zeiträumen hier wie bei jeder Normallösung der Sicherheit wegen durchaus räthlich sein, da man doch nie genau wissen kann, ob nicht durch Anhäufung einer nicht sichtbaren Quelle kleiner Fehler schliesslich ein Fehler von merklichem Betrage herauskommt. Unter dieser Bedingung liegt durchaus kein Grund vor, warum man, wie das früher vorgeschrieben wurde, das Chamäleon auf einen beliebigen, empirisch gefundenen Titer stellen soll, der die jedesmalige Anwendung eines Umrechnungskoeffizienten erfordert, vielmehr kann man hier, genau wie bei Normalensäure, Jodlösung u. dgl. Normallösungen nach atomistischen Verhältnissen herstellen oder aber, wo sie nur für eine einzige Art von Bestimmungen dienen sollen, z. B. für Eisenbestimmung in der Art, dass pro cem 0,010 g Eisen oder eine beliebige andere Menge angezeigt wird.

Chamäleonlösungen werden selbstverständlich durch Berührung mit organischen Substanzen verändert; dies zeigt sich schon äusserlich durch Ausscheidung von braunem Mangandioxyd. Man darf sie deshalb nicht durch Papier filtriren und muss sie von jeder Art von Staub rein halten. Zur Aufbewahrung dürfen nur Flaschen mit dicht schliessenden Glasstopfen ohne Einfettung dienen. Besser werden sie auch nicht dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Zum Titriren damit sind Quetschhahnbüretten wegen des Kautschuks nicht brauchbar. Früher titrirte man mit Gay-Lussac'schen oder anderen Giessbüretten, heut ganz allgemein mit Glashahnbüretten, natürlich besser ohne Einfettung des Hahnes. (Nach eigenen Versuchen ist schwaches Einfetten mit Vaseline unbedenklich.)

¹⁾ Oddy und Cohen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 17) wollen bemerkt haben, dass Lösungen von Chamäleon, gleichviel ob dem Lichte ausgesetzt oder nicht, in 4 Monaten 2—3 Proc. an Oxydationswerth verlieren. Ihre Beobachtungen sind jedoch wenig zahlreich und kaum genau genug angestellt worden, und es wurde ihnen in der Sitzung selbst widersprochen.

Die Ablesung geschieht bei den konzentrirteren Lösungen, ihrer dunklen Farbe wegen, an der oberen Grenze des Flüssigkeitsspiegels; bei verdünnten Lösungen kann man, wie gewöhnlich, an der unteren Grenze des Meniscus ablesen. Bei diesen sind auch die gewöhnlichen Kugelschwimmer noch brauchbar; anderenfalls kann man den Doppelkugelschwimmer von Rey anwenden (Fig. 31, S. 48), dessen obere Kugel aus der Flüssigkeit herausragt. Allerdings lassen sich diese nicht ganz leicht vollständig balanciren.

In den meisten Fällen muss man das Chamäleon in saurer Lösung anwenden, wozu ein Zusatz von freier Schwefelsäure gemacht wird. Salzsäure hat den grossen Nachtheil, dass sie auf Kaliumpermanganat auch in sehr verdünnten Lösungen unter Entbindung von freiem Chlor einwirkt. Deshalb sind chloridhaltige Lösungen nicht ohne Weiteres mit Chamäleon zu titiren. Dies gelingt jedoch mit aller Genauigkeit wenn man (nach Kessler, später von Zimmermann wieder aufgenommen) der Flüssigkeit eine ziemlich bedeutende Menge von Mangansulfat zusetzt, etwa 20 ccm einer 200 g krystallisiertes Salz im Liter enthaltenden Lösung. Auch so wird man beim Titiren mit Chamäleon die Gegenwart von Chloriden möglichst vermeiden oder beschränken.

Reine verdünnte Salpetersäure ist ebenso ohne Wirkung auf die Uebermangansäure wie Schwefelsäure, aber die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs wirken auf Chamäleon reducirend (und werden gerade auf diesem Wege am besten bestimmt).

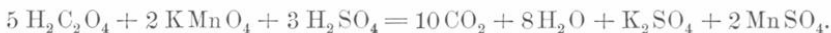
Die Herstellung einer Normalchamäleonlösung kann nicht ohne Weiteres durch Auflösen einer abgewogenen Menge von Kaliumpermanganat auf ein bestimmtes Volum geschehen, theils wegen jener Einwirkung auf das destillierte Wasser, theils weil das „chemisch reine“ Präparat des Handels doch meist ein wenig Kaliumsulfat, Chlorid, Nitrat oder andere Verunreinigungen enthält und nicht als absolut 100proc. KMnO_4 angesehen werden darf. Man wägt also etwas mehr als die berechnete Menge des Salzes ab, für $\frac{1}{2}$ N.-Lösung etwa 16 g, für $\frac{1}{10}$ N.-Lösung 3,2 g u. s. w., löst bei 15° zu einem Liter auf, lässt etwa eine Woche stehen (mindestens 3 Tage) und schreitet dann zur Urprüfung. Es empfiehlt sich übrigens, die Lösung nicht direkt in der Literflasche vorzunehmen, da die dunkle Farbe der Lösung es leicht übersehen lässt, ob noch ungelöste Krystallnadeln vorhanden sind. Man löst also besser die abgewogene Menge der Substanz in einem Becherglase in warmem Wasser auf, giesst in den Literkolben und bringt etwa ungelöst im Becherglase Zurückgebliebenes durch mehr Wasser in Lösung.

Für die Urprüfung der Chamäleonlösung giebt es eine grosse Anzahl von verschiedenen Methoden, von denen hier nur eine beschränkte Zahl angeführt und eine noch geringere genauer beschrieben werden

kann. Sie leiden fast alle daran, dass es äusserst schwierig ist, die Ursubstanz in einem solchen Grade der Reinheit zu erhalten, dass man auch nur auf ein Tausendstel des Gehaltes sichergehen kann; selbst dann aber wird jede mit der Lösung ausgeführte Bestimmung höchstens auf $\pm 0,1$ Proc. genau sein können, während manchmal eine entschieden grössere Genauigkeit verlangt wird. Frei von obiger Fehlerquelle ist die nitrometrische Methode (s. u.), bei welcher der aktive Sauerstoff des Chamäleons, vermehrt um die genau gleiche Menge von Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd, in Gasform entwickelt und genau gemessen wird. Wo man kein dazu geeignetes Instrument besitzt, muss man jedenfalls eine der anderen Methoden wählen.

1. **Oxalsäuremethode.** Diese hat nur dann einen Sinn, wenn man eine nach dem ziemlich umständlichen, S. 88 geschilderten Verfahren gereinigte und völlig wasserfreie Oxalsäure anwendet. Das letzte Trocknen muss im Wägeröhrchen selbst 6—8 Stunden bei $60-80^{\circ}$ vorgenommen und die Abwägung im dicht verschlossenen Röhrchen vorgenommen werden. Man löst dann in etwa 20 ccm Wasser auf und säuert stark mit Schwefelsäure an.

Die Oxalsäure wird vom übermangansauen Kali in Gegenwart von Schwefelsäure zu Kohlendioxyd und Wasser oxydirt:



Dies tritt in der Kälte langsam, bei $40-50^{\circ}$ rasch ein. Auch dann entfärbt sich das zutropfende Chamäleon anfangs nicht sofort; ist aber einmal eine Wirkung eingetreten, so schreitet diese, durch Kontaktwirkung des Mangansalzes, rasch fort, die einfallenden Tropfen werden sofort entfärbt und der schliessliche Uebergang aus farblos in rosa ist ein ganz scharfer und plötzlicher.

Nach obiger Gleichung verbrauchen $5 \times 90 = 450$ Th. wasserfreier Oxalsäure 80 Th. Sauerstoff; mithin entspricht 1 Th. wasserfreier Oxalsäure 0,17778 Th. Sauerstoff¹⁾.

Statt der Oxalsäure hat Kraut (Liebig's Ann. 126, 629) das Kaliumtetraoxalat als ein rein darstellbares und an der Luft unveränderliches Salz zur Titerstellung des Chamäleons empfohlen. Es wird durch Vermischen einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumoxalat mit der berechneten Menge einer heissen gesättigten Oxalsäurelösung dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Seine Formel ist HKC_2O_4 ,

¹⁾ Man übersehe nicht, dass bei dieser Urprüfung wasserfreie Oxalsäure verwendet wird, während Normallösungen der Oxalsäure mit der krystallisirten Säure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, vom Molekulargewicht 126, Aequivalent 63, angestellt werden.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $2\text{H}_2\text{O}$. Meineke (Chem. Z. 1895, 1) empfiehlt dieses Salz ebenfalls. Sörensen (Z. anal. Ch. 36, 639) empfiehlt normales Natriumoxalat.

Reinhardt (Mitth. an Meineke, Z. f. öffentl. Ch. IV, 1898, Heft 13) sagt, dass man jedenfalls den Wirkungswerth des Kaliumtetraoxalats durch Vergleichung mit einer Eisenverbindung von genau bekanntem Gehalte feststellen müsse. (Dies verurtheilt also seinen Gebrauch zu Urprüfungen!)

2. **Eisenmethode.** Die gewöhnliche Art der Ausführung ist folgende: Recht feiner, weicher Eisendraht, sogenannter Blumendraht (man vermeide den stahlartigen, kohlenstoffreicheren Klavierdraht, vergl. Blodgett Britton, Chem. Z. 1882, 1180) wird durch Schmirgelpapier und dann durch Schreibpapier durchgezogen. Auch dieser Draht ist nicht etwa ganz reines Eisen, sondern enthält mindestens 0,2 Proc., aber auch vielleicht 0,3 oder selbst 0,4 Proc. fremde Substanzen. Bei recht weichem Draht wird man wohl meist das Richtige treffen, wenn man ihn = 99,8 Proc. Eisen annimmt, doch bleibt immer eine Unsicherheit bestehen, die, wie wir sehen werden, bis zu $\frac{1}{2}$ Proc. steigen kann. Um nun z. B. eine $\frac{1}{2}$ -Normallösung zu kontrolliren, wiegt man am besten ein Stück Draht von etwa 1,25 g, für $\frac{1}{10}$ -Normallösung eine Menge von etwa 0,25 g ab, die auf 0,0001 genau ausgewogen werden muss. Man streckt dieses Stück Draht aus, bemerkt etwa an der Tischkante seine Länge und schneidet dann eine grössere Zahl Stücke von gleicher Länge ab, die man, da man ihr annäherndes Gewicht kennt, sehr schnell auswiegen kann und bei denen man von vornherein sicher ist, den grössten Theil einer 50 ccm-Bürette zu verbrauchen, aber auch nicht über 50 ccm.

Der wie oben abgewogene Draht wird nun in heisser, verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss aufgelöst. Dies kann in einer Kochflasche mit Bunsenventil (Fig. 38) oder einem ähnlichen Apparate geschehen, oder auch in der Art, dass der Kolben mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohre versehen ist, dessen abwärts gebogener Schenkel in ein Becherglas mit verdünnter Natriumbikarbonatlösung taucht. Wenn man nach geschehener Auflösung die Flamme entfernt, so steigt die Lösung in den Kolben zurück, kühlt seinen Inhalt ab und die sich entwickelnde Kohlensäure hält die Luft ab (Jakuda, Z. angew. Ch. 1889, 87).

Die erkaltete Lösung wird nun mit Chamäleon titirt, bis eine schwach rosenrothe Färbung eintritt und mindestens $\frac{1}{2}$ Minute bestehen bleibt. Ausbleichen nach längerer Zeit gilt nicht. Indem man mit den verbrauchten ccm Chamäleon in die Zahl dividirt, welche das abge-

Fig. 38.



wogene Eisen von einer richtigen Normallösung gebraucht hätte, erfährt man den Koeffizienten, mit dem man die Ablesungen jedesmal multipliciren muss; besser aber bringt man die Lösung durch entsprechende Verdünnung auf die richtige Stärke. Gesetzt, man hätte 40,00 ccm richtige Normallösung brauchen sollen, man habe aber 39,00 ccm gebraucht, so ist der Koeffizient $= \frac{40,00}{39,00} = 1,0256$; wenn man also zu je 1000 ccm der Lösung 25,6 ccm Wasser fügt, so hat man sie in eine wirkliche Normallösung verwandelt. (Genau in derselben Weise verfährt man natürlich bei jeder Titerstellung.)

Um die Unsicherheit in Bezug auf die Beschaffenheit des Eisens zu vermeiden, schlägt Classen vor, Eisen in einer Platinschale aus einer Ammoniumoxalat haltigen Lösung von Mohr'schem Salz elektrolytisch zu reduciren, das an der Schale fest haftende Eisen erst mit Wasser, dann mit Alkohol zu waschen, bei 80—100° zu trocknen, zu wägen, in Schwefelsäure zu lösen und in der Schale selbst mit Chamäleon zu titiren. Aber selbst angenommen, dass das Eisen durch die Elektrolyse chemisch rein ausgeschieden wird, so giebt obiges Verfahren doch kaum die Garantie, dass nicht durch Oxydation während des Trocknens und der Auflösung noch grössere Fehler als durch die Auflösung von Eisendraht im Ventilkolben, unter Annahme eines Gehaltes an 99,8 Proc., begangen werden.

Vollkommen einwurfsfrei ist die Methode von Treadwell¹⁾, die leider an dem Uebelstande leidet, recht umständlich zu sein und (wie auch diejenige von Classen) einen in technischen Laboratorien nicht oft anzutreffenden Apparat zu verlangen. Sie dient aber ganz vorzüglich zur Kontrolle der anderweitigen „Urprüfungssubstanzen“, deren Reinheit man nie sicher sein kann. Treadwell fand, dass das reinste Mohr'sche Salz (Eisenammoniumsulfat) des Handels Kupfer und Blei enthält. Man verfährt daher wie folgt. In ein Becherglas von 400 ccm Inhalt bringt man 250—300 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat und setzt dazu 50 ccm einer 1 Proc. Fe haltenden Ferrosulfatlösung, die vorher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des Niederschlages und Wegkochen des Schwefelwasserstoffs unter Einleiten von Kohlensäure vollkommen gereinigt worden war. Das Becherglas bedeckt man mit einer 3fach durchbohrten Glasplatte, durch welche drei Platindrähte hineinhängen. Zwei derselben hängen an einem, von dem negativen Pol einer elektrischen Batterie herkommenden, horizontalen Platindraht herab und tragen innerhalb des Becherglases jede eine Platinelektrode von ca. 25 cm Oberfläche; der dritte, zwischen diesen

¹⁾ Chem. Unters. der Heilquellen von Passugg, Zürich, 1898.

beiden von einem anderen, mit dem positiven Pol der Batterie verbundenen Platindraht herabhängend, trägt unten als Anode eine Platinspirale. Man schickt nun einen Strom von 2—3 Ampère durch die Lösung, worauf sich das Eisen blank und rein an den (vorher gewogenen) Platinkathoden abscheidet. Nun nimmt man die Kathoden heraus, wäscht erst durch Eintauchen in destillirtem Wasser, dann Abspülen mit wirklich absolutem Alkohol, zuletzt mit Aether, trocknet und wägt. Während der Elektrolyse erhitzt man zwei Proben von ca. 400 verdünnter (1:10) Schwefelsäure zum Sieden in einem Literkolben mit Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung eine rechtwinklig abgebogene, bis auf den Boden des Kolbens gehende Röhre, durch die andere eine ebensolche kurz unter dem Stopfen endende geht, und leitet 15 Minuten lang einen kräftigen Kohlensäurestrom durch. Dann verschliesst man die kurze Röhre mit Gummischlauch und Glasstab und lässt erkalten, während die andere Röhre mit dem Kohlensäureapparat verbunden bleibt. Nun wirft man die das gewogene Eisen tragende Platinelektrode in den Kolben und erwärmt im Wasserbade, immer unter Durchleiten von Kohlensäure; nach Auflösung alles Eisens lässt man im Kohlensäurestrom erkalten und titirt nun mit der Permanganatlösung.

Nach Vergleich der in dieser mühsamen Weise erhaltenen, aber durchaus sicheren Resultate mit der gleichzeitig mit Blumendraht vorgenommenen Titerstellung fand jener sorgfältige Beobachter, dass der Blumendraht, statt 99,7 oder 99,8, manchmal den Eisenwerth von 100,38 Proc. besitzt, was sich durch den Einfluss des Kohlenstoffes, Schwefels, Phosphors etc. auf das Permanganat erklärt.

3. Eisenammoniumsulfat - Methode. Das Doppelsalz $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oft auch Mohr'sches Salz genannt, hält sich besser als Eisenvitriol ohne Oxydation und wurde deshalb von Mohr zur Titerstellung von Chamäleon empfohlen. Man umgeht dabei die Auflösung des Eisens nach der vorigen Methode und soll angeblich damit besser fahren, da die Unsicherheit wegen des wechselnden Kohlenstoffgehaltes im Eisendraht wegfällt. Aber dafür tauscht man nur eine noch grössere Unsicherheit in Bezug auf Wassergehalt und sonstige Verunreinigungen (S. 100) ein. Auf gekaufttes Salz kann man sich doch in dieser Beziehung schon gar nicht verlassen; die eigene Darstellung eines absolut reinen Salzes vom absolut richtigen Wassergehalte ist auch nicht ganz einfach. Wem es auf Unsicherheiten von einigen Zehntel Procent nicht ankommt, der mag mit diesem Salze Titer stellen; für genaue Arbeiten ist es nicht zu empfehlen. Der Wirkungswerth dieses Salzes ist 14,29 Proc. von dem des Eisens, also fast ganz genau ein Siebentel.

Auch Meineke (1898 a. a. O.) erklärt das Mohr'sche Salz für ganz unzuverlässig und empfiehlt vielmehr den Eisenalaun, den man

mit Zinnchlorür unter schliesslichem Zusatz von Quecksilberchlorid reduciren und dann nach Reinhardt (Stahl und Eisen 1884, 704, Chem. Z. 1889, 323) mit Chamäleon titriren soll. Aber man soll zur Sicherheit den Eisengehalt des „chemisch reinen“ Eisenalauns durch Fällung mit Ammoniak feststellen.

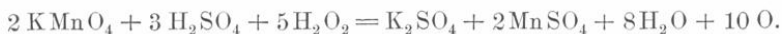
4. **Jodometrische Methode** von Volhard (Liebig's Ann. 198, 333). Wenn man zu einer mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium eine Lösung von Kaliumpermanganat fügt, so wird eine dem aktiven Sauerstoff äquivalente Menge Jod frei, welche im Ueberschusse von Jodkalium aufgelöst bleibt und deren Menge durch Zusatz von überschüssigem Natriumthiosulfat und Rücktitriren mit Jodlösung ermittelt wird: $\text{KMnO}_4 + 5 \text{KJ} + 8 \text{HCl} = 5 \text{J} + 6 \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Dieses theoretisch ganz richtige Verfahren hat den Nachtheil, dass man dazu zwei andere Normallösungen braucht, auf deren Genauigkeit alles ankommt; bei der unvermeidlichen Summirung der kleinen Fehler wird der Gesamtfehler doch leicht einige Zehntelprocent erreichen.

5. **Wasserstoffsuperoxyd- oder Nitrometer-Methode.** (Lunge, Chem. Ind. 1885, 168; Berl. Ber. 18, 1072; Z. angew. Ch. 1890, 10.) Diese Methode wird bisher noch nicht so oft, als sie es verdiente, zur Urprüfung von Chamäleonlösungen angewendet, theils weil nicht jedes Laboratorium den erforderlichen (allerdings ja für eine Menge anderer Zwecke brauchbaren) Apparat besitzt, theils weil sie sich auf einer von der gewöhnlichen Anwendung des Chamäleons entfernten Bahn bewegt. Sie hat aber so grosse Vorzüge vor allen anderen Titerstellungsmethoden für Chamäleon, dass sie entschieden viel mehr Verbreitung gewinnen sollte¹⁾. Man braucht dazu, was allerdings mehr interessant als praktisch wichtig ist, weder Wage noch Gewichte; von grosser Wichtigkeit ist es aber, dass man hier nicht, wie bei allen übrigen Methoden, einer Urprüfungssubstanz von unzweifelhafter Reinheit bedarf, welche Forderung eben grade auf die grössten Schwierigkeiten stösst, und dass man ferner keinerlei Umwege mit ihren sich summirenden kleinen Fehlern einschlägt, sondern vielmehr den aktiven Sauerstoff direkt zur Messung bringt, und zwar verdoppelt durch ein gleiches Volum Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd, was den Messungsfehler halbiert. Da man über 100 ccm Gas misst und über Quecksilber die Messungen mit aller Leichtigkeit auf $\frac{1}{40}$ ccm, unter Anwendung specieller Hilfsmittel (Ablesefernrohr etc.) sogar auf $\frac{1}{100}$ ccm vorgenommen werden können, so ist (selbstverständlich unter Annahme eines genau kalibrierten Nitrometers) der Ab-

¹⁾ Von dem Verfasser ganz unabhängige Beobachter, wie H. von Jüptner und Treadwell, haben damit ganz ausgezeichnete Resultate erhalten.

lesungsfehler $\frac{1}{4000}$ bis $\frac{1}{10000}$ — eine bei Büretten etc. nie erreichbare Genauigkeit. Allerdings setzt dies auch die Anwendung eines richtigen Thermometers und Barometers oder diejenige eines „Gasvolumeters“ mit genau richtig eingestelltem Reduktionsrohr voraus, die aber eben zu dieser Methode überhaupt gehören. Freilich wird bei der Titerstellung von schwachen Chamäleonlösungen jener Grad von Genauigkeit nicht erreicht werden können, weil man im Nitrometer nur eine begrenzte Menge von Flüssigkeit behandeln kann; aber durch ähnliche Uebelstände wird auch bei allen anderen Methoden die Titerstellung sehr schwacher Chamäleonlösungen relativ immer weniger genau als die stärkerer Lösungen ausfallen (S. 95).

Die Methode beruht darauf, dass eine stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich in der Art reagirt, dass von demjenigen der beiden Reagentien, welches nicht im Ueberschuss ist, sämtlicher aktiver Sauerstoff abgegeben wird, zusammen mit dem genau gleichen Volum Sauerstoff aus dem im Ueberschusse befindlichen Reagens, also



Man kann demnach den aktiven Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds durch Zusammenbringen mit einer unbekannten, wenn nur überschüssigen, Menge von Permanganat und, worauf es uns hier ankommt, ebenso gut den aktiven Sauerstoff des Permanganats durch Zusammenbringen mit einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd bestimmen, indem man den entwickelten Sauerstoff misst, auf 0° und 760 mm reducirt und durch 2 dividirt. Die Reaktion ist vollkommen glatt und genau; da die Flüssigkeiten schon vorher mit Luft gesättigt waren, so wird von denselben kein Sauerstoff zurückgehalten und sind nur gewisse einfache Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, nämlich grosser Ueberschuss an Schwefelsäure, nicht zu grosser Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd, schnelles Einstellen nach erfolgter Mischung und die bei allen gasvolumetrischen Methoden zu beobachtenden Regeln in Bezug auf Gleichmässigkeit der Temperatur u. s. w. Die letztere ist um so leichter zu erreichen, als die Reaktion keine merkliche Temperaturerhöhung herbeiführt.

Man kann zu diesem Zwecke jeden überhaupt für gasvolumetrische Zwecke dienlichen Apparat anwenden; doch kann man volle Genauigkeit nur beim Arbeiten über Quecksilber erwarten und wird daher am besten mit einem Lunge'schen „Nitrometer mit Anhängeläschen“ gearbeitet. Hierbei muss man Temperatur und Barometer beobachten und das abgelesene Gasvolum danach reduciren; dies wird erspart bei Anwendung des Lunge'schen Gasvolumeters. Beide Instrumente werden in einem

späteren Abschnitte (S. 128 bzw. 130) beschrieben werden. Hier sei also nur deren Anwendung auf den vorliegenden speciellen Fall erläutert.

Da 1 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck im trockenen Zustande in unseren Breiten fast ganz genau 1,4300 g wiegt, aber nur die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs auf das Chamäleon fällt, so zeigt jedes ccm des abgelesenen Gasvolums 0,715 mg Sauerstoff an. Eine genau halbnormale Chamäleonlösung wird demnach pro ccm 5,594 ccm Gas (reducirt) entwickeln, ein $\frac{1}{10}$ normale Lösung pro ccm 1,119 ccm Gas u. s. w. Praktisch kann man nicht gut viel mehr als 20 ccm Lösung im Anhängeläschen verwenden, wird also besser genau 20 ccm Chamäleon nehmen. Dann wird man bei einer $\frac{1}{2}$ N.-Lösung etwa 112 ccm, bei einer $\frac{1}{10}$ Lösung etwa 22 ccm Gas im reducirten Zustande, im unreducirten je nach den Umständen 5—15 Proc. mehr, erhalten, woraus sich ergibt, dass man für die erstere das 150 ccm fassende Kugelnitrometer, für die letztere ein cylindrisches, 50 ccm fassendes Nitrometer anwenden muss. Das „Universalnitrometer“ oder „Universalgasvolumeter“ (s. später) gestattet den Gebrauch für beide Fälle.

Die Operation wird folgendermaassen ausgeführt. Man bringt in den äusseren Raum des „Anhängeläschen“ 20 ccm des Chamäleons, ganz genau gemessen; dazu setzt man ca. 30 ccm Schwefelsäure, verdünnt auf 1:5. In das innere Gefäss des Fläschchens pipettirt man für $\frac{1}{2}$ Normal-Chamäleon: 15 ccm des gewöhnlichen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds, nachdem man sich durch einen Vorversuch im offenen Becherglas davon überzeugt hat, dass diese Menge zur Entfärbung von 20 ccm Chamäleon ausreicht. Bei schwächeren Lösungen nimmt man weniger Wasserstoffsuperoxyd; ein grosser Ueberschuss desselben ist jedenfalls unnöthig und könnte bei nicht ganz geschickter Manipulation zur Fehlerquelle werden. Nun setzt man den Stopfen auf, hebt den dadurch hervorgebrachten Ueberdruck im Fläschchen dadurch auf, dass man den Glashahn des Messrohres einen Augenblick lüftet, überzeugt sich, dass das Quecksilber im letzteren bis an den Hahn reicht und stellt den Hahn so, dass das Innere des Fläschchens mit dem Gasmessrohr in Verbindung steht. Nun mischt man die Flüssigkeiten im Fläschchen durch Neigen desselben, so dass das Wasserstoffsuperoxyd in den äusseren Raum ausfliesst, schüttelt nur eine Minute lang, stellt das „Niveauröhr“ so, dass das Quecksilber in diesem und im Gasmessrohr genau gleich hoch steht und schliesst den Hahn ab. Bei allen diesen Operationen muss man eine Erwärmung des Fläschchens oder des Messrohres vermeiden, indem man ersteres nur oben am Rande anfasst, dem Messrohr nicht mit der Hand oder dem Gesichte ganz nahe kommt u. s. w. Für ganz genaue Arbeit kann man das Fläschchen sowohl vor der Arbeit, als auch nach dem Schütteln vor Einstellen ins Niveau

in ein grösseres Gefäss mit Wasser von der Zimmertemperatur einsetzen, um die Temperatur ganz sicher unverändert zu behalten.

Nach Abschluss des Gases im Messrohr kann man dessen Volum auf die Normalien (0° , 760 mm Druck, Trockenzustand) in beliebiger Weise reduciren, also bei gewöhnlichen Nitrometern durch Beobachtung des Thermometers und Barometers und Umrechnung (am bequemsten mittels der diesem Werke beigegebenen Lunge'schen Tabellen), unter Beobachtung des Umstandes, dass der Barometerstand für feuchtes Gas korrigirt werden muss; bei Gasvolumetern durch die bei deren Beschreibung erklärte Kompression auf den dem Normalzustande entsprechenden Druck. Für jedes ccm des korrigirten Gasvolums rechnet man 0,715 mg aktiven Sauerstoff im Chamäleon, also $\frac{1}{20}$ davon $= 0,03575$ mg auf je 1 ccm des verwendeten Chamäleons. Gesetzt man hätte von 20 ccm Chamäleon 112,75 ccm Gas bekommen, es entspricht jedes ccm des ersteren $112,75 \times 0,03575 = 4,031$ mg Sauerstoff, ist also ein wenig stärker als Halbnormal, entsprechend dem Koeffizienten $\frac{4000}{4031} = 0,9923$.

Die von A bis Z in wenig Minuten auszuführende Titerstellung nach dieser Methode giebt praktisch identische Resultate mit denjenigen, wie sie durch skrupulöseste Anwendung der Oxalsäure- oder Eisen-Methode in erheblich längerer Zeit und nur mit den reinsten Materialien erhalten werden. Die Abweichungen von diesen überschreiten nicht $\frac{1}{1000}$, welches die überhaupt erreichbare Genauigkeitsgrenze der Einzelbeobachtungen bei allen diesen Methoden ist. (Vgl. die Versuche von Lengfeld, Z. ang. Ch. 1890, 11.) Auch die Versuche von Vanino, eb. S. 80, die mit dem Azotometer angestellt und mit der jodometrischen Titrirung verglichen wurden, ergaben ein für diese Verhältnisse vollkommen befriedigendes Resultat. Vanino giebt a. a. O. eine Tabelle für das Gewicht eines ccm Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen.

Die Anwendungen der Chamäleonlösungen sind ausserordentlich zahlreiche. Hier sei nur angeführt: die Bestimmung von Eisen, Oxalsäure und Oxalaten, salpetriger Säure in Schwefelsäure und Nitriten, Ferrocyankalium, Gerbstoffen, Wasserstoffsuperoxyd; indirekt zur Rückmessung von im Ueberschuss angewendeten Reduktionsmitteln, z. B. Eisenoxydul, bei der Bestimmung von Salpetersäure und Nitraten, chloresäuren Salzen, Mangandioxyd und anderen Superoxyden, Chlorkalk u. s. w.

Jodlösung.

Die von Bunsen eingeführten jodometrischen Methoden haben eine grosse Verbreitung gewonnen und gehören zu den genauesten überhaupt bekannten, da man dabei einen Indikator von ganz ausgezeichneter Empfindlichkeit, die Stärkelösung, anwendet.

Das Jod wirkt auf viele Körper (indirekt) oxydirend ein, indem es sich mit Wasserstoff verbindet, den es dem Wasser entzieht, worauf der aus letzterem entstehende Sauerstoff an andere Körper übertragen wird. In anderen Fällen verbindet sich das Jod direkt mit dem in dem zu bestimmenden Körper enthaltenen Wasserstoff (z. B. bei H_2S) oder Natrium (bei Thiosulfat).

Leider besteht eine gewisse Unsicherheit in Bezug auf das Atomgewicht des Jods. Verschiedene Chemiker setzen dasselbe bis hinunter auf 126, andere hinauf bis 127. Nach den neuesten Bestimmungen darf man als genauesten Werth ($O = 16$) 126,86 annehmen, oder abgerundet = 127.

Im Handel findet sich als „umsublimirtes Jod“ (Jodum resublimatum) eine schon sehr reine, nur durch Trocknen im Exsikkator noch von Wasser zu befreiende Waare, die man zur Herstellung von für viele Zwecke ohne Weiteres brauchbar Normallösungen verwenden kann. Für die Urprüfung sollte man allerdings das Jod nochmals selbst reinigen (s. u.).

Meist wendet man eine $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung an, die man wie folgt darstellt.

Man wägt 12,7 g reines umsublimirtes Jod (welches man schon im Handel beziehen oder durch Verreiben von rohem Jod mit 10 Proc. Jodkalium und Umsublimiren darstellen kann) auf einer mindestens 5 mg sicher zeigenden Tarirwage genau ab, schüttet es in einen Literkolben, in dem sich bereits eine ziemlich concentrirte Lösung von 15–18 g Jodkalium befindet, verschliesst den Kolben bis zur vollständigen Lösung und verdünnt bis zur Marke. Man erhält so eine Zehntelnormallösung, deren Titer durch die ihrerseits auf reines Jod gestellte Arsenlösung kontrolirt wird. Die beiden Lösungen sollen einander genau gleich sein.

Speciell für Bestimmungen kleiner Mengen Schwefelnatrium verwendet man zuweilen eine besondere Jodlösung, welche pro Kubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Sie wird dargestellt durch Auflösen von 3,256 g reinem Jod mit 5 g Jodkalium zu einem Liter.

Die Jodlösungen, namentlich die verdünnteren, halten sich in gut verschlossenen Flaschen an kühlen Orten längere Zeit, sollten aber doch monatlich einmal mit Arsenlösung kontrolirt werden.

Cl. Winkler empfiehlt eine $\frac{1}{100}$ N.-Lösung, die sich unbegrenzt

lange hält, kein Jod abdunsten lässt und mit Quetschhahnbüretten gebraucht werden kann, da Kautschuk bei dieser Verdünnung von Jod nicht angegriffen wird. In der That giebt auch ein Tropfen einer solchen Lösung mit Stärkelösung schon eine deutliche Reaktion, und für viele Zwecke lässt sie sich sehr gut verwenden.

Zu der Jodlösung gehört stets eine als Indikator dienende Stärkelösung und ferner eine mit ihr korrespondirende Reduktionsflüssigkeit, entweder Thiosulfat- oder Arsenlösung.

Die Stärkelösung kann man sich in folgender Weise bereiten: 3 g Kartoffelstärke wird mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen Brei verrührt und allmählich in 300 g in einer Porzellanschale kochendes Wasser eingetragen; man erhitzt weiter, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Man lässt diese in einem hohen Glase absetzen, giesst das Klare durch ein Filter und sättigt mit Kochsalz. Die Lösung, im Kühlen aufbewahrt, hält sich längere Zeit; sobald man Pilzvegetation in derselben bemerkt, ist sie zu verwerfen.

Bequemer ist die nach Zulkowsky dargestellte wasserlösliche Stärke, welche im Zustande von dickem Brei, den man nicht eintrocknen lassen darf, aufbewahrt wird und von welcher man jedesmal eine kleine Menge mittels eines Glasstabes entnimmt.

Wroblewski (Chem. Zg. 1898, 375) beschreibt eine andere Art der Bereitung von wasserlöslicher Stärke mittels Aetzkali; Förster (Chem. Zg. 1897, 41) mittels Salzsäure; Syniewski (Berl. Ber. 30, 2415 und 31, 1791) mittels Natriumsuperoxyd.

Die Urprüfung der Jodlösung erfolgt meist vermittels einer ihrerseits auf reines Jod oder sonst genau gestellten Lösung von Thiosulfat oder Arsenit, wofür wir auf diese Lösungen selbst verweisen müssen. Man kann auch die Jodlösung direkt auf gasvolumetrischem Wege mit Hülfe des Nitrometers oder Gasvolumeters (vgl. diese) bestimmen, wobei man sich aber genau nach folgender Vorschrift richten muss. In den äusseren Raum des „Anhängefläschchens“ bringt man 50 ccm der Jodlösung, in das innere Cylinderchen ein frisch bereitetes und abgekühltes Gemisch von 6 ccm 2 proc. Wasserstoffsuperoxyd und 8 ccm 50 proc. Kalilauge. Da ein grösserer Ueberschuss von H_2O_2 durchaus vermieden werden muss, so darf man kein über 2 Proc. haltendes Reagens anwenden (was man durch Umkehrung der S. 102 beschriebenen Operation der Chamäleontitrierung ermitteln kann). Nach Verbindung mit dem Gasmessrohr versetzt man das Fläschchen in kreisende Bewegung, ohne dass dabei schon etwas aus dem inneren Cylinder herauslaufen darf, neigt es dann plötzlich um 90° und bringt auf diesem Wege die beiden Flüssigkeiten zur augenblicklichen innigen Mischung. Nun schwenkt man noch einige Sekunden (nicht länger!)

um, stellt die Quecksilberkuppen des Gasmessrohres und Niveaurohres auf gleiche Ebene ein, schliesst den Verbindungshahn und liest das Gasvolum ab (beim Gasvolumeter nach erfolgter mechanischer Reduktion durch Hebung des Niveaurohres etc.). Jedes ccm Sauerstoff entspricht 0,01135 g Jod nach der Gleichung:



Kalman (Berl. Ber. **20**, 568) empfiehlt schwefligsaures Natron. Man lässt in die Jodlösung beliebig konzentrierte Lösung von Natriumsulfit einfließen, bis eben Entfärbung eintritt, wobei folgende Reaktion vorgeht:



also genau das Aequivalent des Jods an Säure frei wird. Die Säure wird nun acidimetrisch durch Methylorange und Normalkalilauge bestimmt. Die Methode ist, wenn das schwefligsaure Natron völlig frei von Bisulfit, Thiosulfat und Karbonat ist, wovon man sich schnell überzeugen kann, frei von Fehlerquellen und ganz unabhängig von dem Gehalte des Natriumsulfits an Wasser, Sulfat etc. Die Umsetzung findet am besten in nicht zu stark verdünnten Flüssigkeiten statt. Jedes ccm einer $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge entspricht hierbei 0,0127 g Jod.

Diese Methode lässt sich natürlich auch umgekehrt zur Bestimmung von schwefliger Säure verwenden (was freilich kein Vortheil gegenüber der direkten Titrirung mit Jodlösung, vielmehr weniger genau ist), sowie auch zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat, indem man in ein gemessenes Volum titrirter Jodlösung die zu untersuchende Lösung aus einer Bürette zufließen lässt, bis eben Entfärbung eingetreten ist, dann mit Methylorange versetzt und mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge austitriert. Die dem verbrauchten Natron äquivalente Jodmenge entspricht dem Sulfit, die Gesamtmenge des Jods abzüglich der letzteren dem Thiosulfat.

Man beachte, dass nach den Beobachtungen von Finkener, Volhard u. A. die Reaktion zwischen Jod und schwefliger Säure oder Sulfit nur dann eine glatte ist, wenn die schweflige Säure oder Sulfitlösung unter Umrühren in die Jodlösung eingetropft wird, nicht umgekehrt, wo man zu wenig Jod verbrauchen würde.

Die $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung darf nicht mit Kork oder auch mit Kautschuk in Berührung kommen. Eine sehr schwache ($\frac{1}{100}$ normale) Lösung darf jedoch mit einer Quetschhahnbürette gebraucht werden (S. 107).

Man übersehe beim Gebrauche der Jodlösung nicht die schon durch ihren Geruch angezeigte Flüchtigkeit des Jods. Alle Gefässe, auch die Büretten, müssen daher verschlossen sein. Besonders wahr-

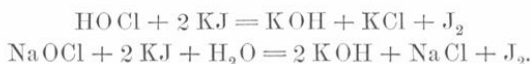
nehmbar wird die Verflüchtigung des Jods, wenn man z. B. Gase durch Jodlösung leitet, um daraus SO_2 oder H_2S zu absorbiren (s. u.), wo dann das nicht absorbierte Gas stets Jod mit sich führt, worauf in der Anordnung des Apparates geachtet werden muss.

Die Verwendung der Jodlösung (Jodometrie), meist in Verbindung mit der ihr entsprechenden Thiosulfat- oder Arsenlösung (s. u.), ist eine sehr ausgedehnte, u. A. zu folgenden Bestimmungen:

Schweflige Säure, die als Gas, ferner gelöst in Wasser in sehr verdünnten Lösungen, aber in jeder Konzentration in Lösungen ihrer Salze, durch Jod bestimmt wird, weshalb man freie SO_2 nur mit Natriumkarbonat abzustumpfen braucht. Die Sulfidlösung muss aber in die Jodlösung einfließen, nicht umgekehrt (S. 108).

Thiosulfate, die dabei in Tetrathionate übergehen (vgl. unten).

Chlor und Brom (freies), indem man dadurch aus Jodkalium Jod frei macht. Ebenso das Chlor der unterchlorigen Säure und der Hypochlorite. Nach dem Vorschlag von Lunge kann man diese beiden neben einander bestimmen, da bei der Wirkung des Jods auf die erstere halb so viel Alkali frei wird als bei den Hypochlorinen, und mithin die erstere durch den Ueberschuss von Alkali gemessen werden kann, der über 1 Aeq. KOH auf 2 Aeq. Jod entsteht:



Für Chlorkalktitrirung kann das jodometrische Verfahren gleichfalls verwendet werden, wird aber hier besser durch direkte Anwendung der Arsenlösung (s. o.) ersetzt.

Schwefelwasserstoff und Sulfide, nach der Reaktion: $\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2\text{HJ} + \text{S}$; bei verdünnten Lösungen vollständig genau. Ebenso kann die Analyse aller Verbindungen ausgeführt werden, die bei der Zersetzung mit Salzsäure H_2S geben, durch Austreibung desselben und Absorption in Jodlösung.



Mangandioxyd, andere Superoxyde.

Chlorsäure und Chromsäure, sowie deren Salze, durch Zersetzung mit Salzsäure, Auffangen frei werdenden Chlors in Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods. Auch eine grosse Anzahl von Restmethoden, bei denen Chromat im Ueberschuss zugesetzt und dieser zurücktitriert wird.

Auch zur Acidimetrie kann man diese Reaktion verwerthen. Wenn man 1 Aeq. Kaliumjodat mit 5 Aeq. Jodkalium vermischt, so erhält man eine Flüssigkeit von grösster Empfindlichkeit auch gegen die

schwächsten Säuren, wie Essigsäure und selbst Kohlensäure. Das Schema ist:



Wenn man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat oder Arsenit und Stärke bestimmt, so erreicht man die Acidimetrie mit der Genauigkeit der Jodometrie. Auf Grund dieser Reaktion kann man natürlich auch freie Alkalien bestimmen, indem man erst Normalsäure im Ueberschuss zugiebt und dann diesen Ueberschuss wie oben misst. (Gröger, Zsch. angew. Ch. 1890, 353, 385.)

Wenn, wie im vorliegenden Falle, der Jodometrie eine weit grössere Genauigkeit als der Alkalimetrie zugeschrieben wird, so ist dies insofern richtig, als die Jodstärkereaktion weitaus empfindlicher und in die Augen fallender als der Farbenumschlag der alkalimetrischen Indikatoren ist. Aber wenn man die Unsicherheit im Atomgewichte des Jods, dessen Flüchtigkeit und die auch hier genau wie überall wirkenden Unsicherheiten in der Kalibrierung der Messgefässe und der Ablesungen bedenkt, so wird man verstehen, dass schliesslich auch bei der Jodometrie eine Genauigkeit von $\pm 1/1000$ des Gesamtbetrages schon als gute Arbeit betrachtet werden kann, also dasselbe, was auch mit Lackmus oder Methylorange bei gehöriger Vorsicht erreicht wird.

Natriumthiosulfatlösung.

(Unterschwelligsaures Natron.)

Man löst für eine $1/10$ N.-Lösung 24,800 g des reinen krystallisirten Salzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in gut ausgekochtem Wasser und verdünnt es mit ebensolchem, wieder erkaltetem Wasser auf 1 l.

Reines Thiosulfat erhält man nach Meineke (Chem.-Ztg. 1894, 33), indem man das als „chemischrein“ käufliche Präparat mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und es dann mit starkem Alkohol zu feinem Pulver verreibt. Die breiige Masse wird auf einem Saugfilter mit reinstem Aether ausgewaschen, darauf so lange Luft durchgesaugt, bis der Aether nahezu verdunstet ist, das Salzpulver vom Filter abgenommen und, lose mit Papier bedeckt, 24 Stunden an der Luft liegen gelassen, worauf es in einer dicht schliessenden Glasbüchse aufbewahrt wird. Dieses Salz ist so rein (99,99 Proc.), dass man es zur Urprüfung der Jodlösungen benutzen kann (was von Anderen doch bezweifelt wird).

Hat man eine sonst richtig gestellte Jodlösung, so kann man die Thiosulfatlösung aus gewöhnlichem „reinen“ Salze des Handels darstellen, dann mit der Jodlösung vergleichen und korrigiren.

Eine weitere Kontrolle der Thiosulfatlösung, die zugleich als Ur-

prüfung für diese und die Jodlösung dient, kann in folgender Weise vorgenommen werden. Man stellt sich eine kleine Menge reines und trockenes Jod her, indem man ca. 0,5 g reines Jod mit 0,1 g Jodkalium verreibt, in einem Schälchen auf einem Sandbad oder auf Asbestpappe erhitzt, bis sich reichliche Dämpfe erheben, dann mit einem trockenen Uhrglas bedeckt, den grösseren Theil, aber nicht das Ganze des Jods hineinsublimiren lässt, das Uhrglas mit einem zweiten bedeckt, welches darauf luftdicht passt und mit ihm gewogen ist, und wägt. Dann lässt man die Uhrgläser in eine Lösung von 1 g Jodkalium (frei von jodsaurem Kali, was man dadurch erkennt, dass beim Zusatz von Salzsäure zu einer nicht zu concentrirten Lösung keine Gelbfärbung eintritt) in 10 g Wasser gleiten, wartet ein wenig bis zur Auflösung des Jods, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titirt mit der Thiosulfatlösung. Wenn die Farbe nur noch hellgelb ist, setzt man ein wenig Stärkelösung zu und titirt genau bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die verbrauchte Menge Thiosulfatlösung in Cubikcentimetern, multiplicirt mit 0,0127 ist gleich dem angewendeten Gewichte von Jod, wenn die Lösung richtig war.

Die Reaktion besteht darin, dass das Thiosulfat in Tetrathionat übergeht, indem das Jod die Hälfte des Natriums herausnimmt:



Das Thiosulfat soll zur sauren Flüssigkeit gesetzt werden, aus der das Jod vollständig ausgeschieden ist, unter beständigem Umrühren, damit nicht bei lokalem Ueberschuss freie Thioschwefelsäure entsteht, die sich in H_2O , SO_2 und S zersetzt, allerdings in verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit, sodass eine Gefahr in der Praxis dadurch kaum erwächst.

Da die blaue Jodstärke sich in höherer Temperatur entfärbt, so dürfen schon aus diesem Grunde, dann aber auch wegen der Flüchtigkeit des Jods, die Titrirungen nur bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden.

Meineke (Chem.-Ztg. 16, 1219) stellt chemisch reines Jod zur Urprüfung durch Fällung einer Lösung von gleichen Theilen von Jodkalium und Kaliumjodat mit Schwefelsäure her. Er empfiehlt neuerdings (eb. 1895, 2) das schon früher von C. v. Than (Ztschr. anal. Ch. 16, 477) vorgeschlagene Kaliumbijodat, das sich in vorzüglicher Reinheit im Handel finde und dessen selbst verdünnte Lösung durchaus haltbar sei. Die Reaktion verläuft in saurer Lösung wie folgt:



Diese Methode ist ausserordentlich bequem und namentlich zur wiederholten Kontrolle der Thiosulfatlösung zu brauchen, aber für genaue

Arbeit darf man sich nicht auf die Reinheit eines gekauften Salzes verlassen und muss vielmehr dieses gerade durch Urprüfung mit reinem Jod (S. 111) kontroliren. Jul. Wagner (Ztschr. angew. Ch. 1898, 951) fand mit käuflichem Kaliumbiodat Fehler von + 1,2 bis — 2,2 Proc. des theoretischen Wirkungswerthes.

Kratschmer (Z. anal. Ch. **24**, 546) empfiehlt Natriumbromat.

Riegler (Ch. Cbl. 1897, I, 1169) will krystallisirte Jodsäure, die man chemisch rein haben kann (?), zu folgender Reaktion benutzen:



Das Ende der Reaktion ersieht man durch Blaufärbung von Stärkelösung. Man kann dies auch zur Acidimetrie und Alkalimetrie benutzen. Aber nach Walker ist die obige Reaktion von den Versuchsbedingungen abhängig und daher überhaupt gar nicht brauchbar für Titirzwecke (Ztschr. f. anorgan. Chem. **16**, 99).

Crismer (Berl. Ber. 1884, 642) stellt (wie schon früher Zulkowsky) die Jodlösung mittels gelbem Kaliumchromat ein, das mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wie folgt reagirt:



Man darf aber nur in ganz verdünnten Lösungen arbeiten (Crismer empfiehlt $\frac{1}{100}$ N.-Lösung von K_2CrO_4), weil sonst die Farbe der Chromoxydlösung die Endreaktion mit Jodstärke nicht genau erkennen lässt. Man soll 20 ccm Jodkaliumlösung mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 4) und $\frac{1}{100}$ Normal-Chromatlösung versetzen und die titirte Lösung von Natriumthiosulfat zulaufen lassen, bis die braunrothe Farbe in Grün gelb übergegangen ist, dann setzt man Stärkelösung zu und mehr Thiosulfat, bis die dunkelblaue Färbung in „schwaches Azurblau“ übergegangen ist.

Zulkowsky findet, dass die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Chromsäure nur in concentrirter Lösung quantitativ verläuft und auch dann $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde beansprucht; auch sei die Endreaktion schwer zu erkennen. Nach Meineke dagegen (Chem.-Ztg. 1895, 3) verläuft die Reaktion zwischen Kaliumbichromat und Jodkalium sofort und genau, wenn nur Jodkalium und Schwefelsäure in grossem Ueberschuss vorhanden sind. Aber auch er macht auf die Schwierigkeit der Erkennung der Endreaktion aufmerksam, sowie auch auf den Uebelstand, dass über das Atomgewicht des Chroms noch keine absolute Sicherheit besteht. Vgl. auch L. de Koninck und Nihoul (Ztschr. angew. Ch. 1891, 295).

Nach Jul. Wagner (Ztschr. angew. Ch. 1898, 951) geben die meisten zur Abscheidung von Jod aus Jodkalium angewendeten Verbindungen gute Resultate für Titerstellung des Jods, wie Kaliumbromat, Kaliumbiodat, Kaliumbiodat, Natriumbromat, Natriumbiodat unter der Voraus-

setzung, dass sie chemisch rein sind, was aber bei Handelswaare oft nicht zutrifft. Leicht rein zu erhalten ist dagegen das Kaliumbichromat, das aber einen um 0,3 Proc. zu hohen Wirkungsgrad giebt, wenn man nicht die Vorsicht anwendet, durch Einleiten von Kohlensäure die Luft aus den Lösungen auszutreiben, die sonst auf HJ in Gegenwart von Chromsäure oxydirend einwirkt.

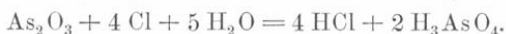
Zuweilen, vor Allem mit $\frac{1}{100}$ N.-Jodlösung, wird man auch eine $\frac{1}{100}$ N.-Thiosulfatlösung brauchen, die man jedoch immer frisch herstellen muss, da sie sich nicht lange hält. Auch die $\frac{1}{10}$ N.-Lösung ist nicht unbedingt haltbar. Kohlensäure in Gegenwart von Sauerstoff und Sonnenlicht wirken auf sie ein, wobei auch Mikroorganismen entstehen. Topf (Ztschr. anal. Ch. **26**, 150), der diese Verhältnisse genau untersucht hat, empfiehlt Bereitung der Lösung mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser, Aufbewahrung an einem kühlen, vor direktem Sonnenlichte geschützten Orte und geringem Zusatz von Kaliumkarbonat (nicht Ammoniumkarbonat), was aber den Zusatz von freier Säure zur Jodlösung beim Titrieren bedingt; ferner Ueberschichtung mit Petroleumäther in einer Flasche, die mit Kohlensäureabsorptionsvorrichtung gegenüber der Luft versehen ist und aus der man die Lösung mittels eines Hebers entnimmt. Letztere Vorrichtung wird wohl selten angewendet und lieber die Lösung in Zwischenräumen von etwa 2 Monaten durch Urprüfung kontrollirt.

Nach Treadwell kann man sich alle Umständlichkeiten mit Bezug auf Kohlensäurefreiheit etc. bei Bereitung und Aufbewahrung der Thiosulfatlösung ersparen, wenn man diese aus käuflichem „reinen“ Salze mit beliebigem destillirten (auch CO_2 -haltigen) Wasser bereitet und mindestens eine Woche stehen lässt, ehe man ihren Titer stellt. Die Kohlensäure hat dann ihre Wirkung gethan, der entsprechende Schwefel hat sich ausgeschieden und die Lösung hält sich von nun an ohne weitere Veränderung.

Rimpton und Chorley (Journ. Chem. Soc. **67**, 315) empfehlen das (sehr schwer lösliche) Baryumthiosulfat für die Jodometrie. Mutnianski (Ztschr. anal. Ch. **36**, 220) hebt hervor, dass eine bei $17,5^\circ \text{C}$. gesättigte Lösung dieses Salzes genau $\frac{1}{100}$ normal ist.

Arsenlösung.

Eine alkalische Lösung von arseniger Säure ist ganz unempfindlich gegen Sauerstoff, reagirt aber mit Chlor wie folgt:



Brom oder Jod wirken in alkalischen Lösungen ebenso, am besten in Gegenwart von Ammoniumkarbonat. Man kann deshalb in sehr vielen

Fällen die Arsenlösung an Stelle von Thiosulfat zusammen mit Jodlösung gebrauchen, wobei sie vor der Thiosulfatlösung den Vorzug unbeschränkter Haltbarkeit besitzt. Ihre Hauptverwendung ist allerdings die zur Bestimmung des „bleichenden Chlors“ in Chlorkalk und alkalischen Hypochloriten, wobei der Endpunkt der Reaktion durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapiere angezeigt wird (s. bei Chlorkalk).

Man verwendet zur Herstellung dieser Lösung käufliche reine gepulverte arsenige Säure, welche man prüft (dies ist sehr nothwendig!), ob sie beim Sublimiren aus einem Schälchen in ein Uhrglas nicht anfangs ein gelbliches Sublimat (von As_2S_3 , das leichter flüchtig ist) giebt und sich bei stärkerem Erhitzen ganz verflüchtigt. Vor dem Gebrauche lässt man das Pulver einige Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure und kann es dann ohne besondere Vorsichtsmaassregeln abwägen, da es nicht hygroskopisch ist.

Zur Bereitung einer Zehntelnormallösung wägt man 4,950 g arsenige Säure genau ab, kocht mit ca. 10 g reinem doppelkohlensauren Natron und ca. 200 ccm Wasser bis zur völligen Auflösung, setzt noch einmal 10 g Bikarbonat zu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter. Die Lösung ist durchaus haltbar und äquivalent mit 0,00355 g Chlor oder 0,0127 g Jod pro Kubikcentimeter.

Bei Anwendung von reiner und trockener arseniger Säure wird diese Lösung von vornherein richtig sein. Man kann sie aber noch kontroliren, was man namentlich bei Bereitung grösserer Mengen nicht verabsäumen sollte, mit Hilfe von reinem Jod, genau wie dies S. 111 für Thiosulfat beschrieben ist.

Silberlösung und Rhodanlösung.

Die Silberlösung wird zur Bestimmung von Chloriden durch Ausfällung von AgCl unter Benutzung von gelbem Kaliumchromat oder von Kaliumarseniat als Indikator verwendet, da wo es nicht auf äusserste Genauigkeit, sondern auf schnelle Arbeit ankommt, ferner zur Bestimmung von Cyanid. Ihre Darstellung ist äusserst einfach, da das krystallisirte Silbernitrat chemisch rein und trocken im Handel vorkommt und nur zur Vorsicht vor der Abwägung im Exsikkator aufbewahrt werden muss. Man erhält eine $\frac{1}{10}$ N.-Lösung durch Auflösen von 17,00 g Silbernitrat zu einem Liter; jedes ccm zeigt dann 0,00355 g Cl, 0,00365 g HCl, 0,00585 g NaCl etc. an.

Zuweilen zieht man eine Lösung vor, die direkt 0,001 g NaCl pro ccm anzeigt; man bereitet sie durch Auflösen von 2,906 g Silbernitrat zu einem Liter.

Um diese (von F. Mohr herstammende) Methode auszuführen,

darf man nie in saurer Lösung arbeiten. Wenn die Lösung sauer ist, so setzt man Natriumkarbonat zu, wovon ein geringer Ueberschuss nichts schadet, während der geringste Ueberschuss von Säure die Reaktion stört. Man lässt in die chloridhaltige Flüssigkeit, der man 4—5 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von gelbem Kaliumchromat zugesetzt hat, die Silberlösung unter tüchtigem Umrühren zulaufen, bis der Anfangs weisse Niederschlag eine beim Rühren nicht mehr verschwindende röthliche Farbe angenommen hat, die man bei künstlicher Beleuchtung sogar besser als bei Tageslicht sieht, weil dann das Gelb der Lösung, aber nicht das Roth des Niederschlages verschwindet. Man braucht allerdings einen Ueberschuss von etwa 0,2 ccm der $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung, den man von der verbrauchten Menge abziehen muss. Wenn man arsen-saures Natron als Indikator anwendet, so ist der Umschlag noch schärfer und eine Korrektion für Mehrverbrauch nicht am Platze. Einen überstürzten Versuch kann man durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ N.-Chlornatriumlösung korrigiren.

Bei dem Verfahren von Volhard (Ann. 190, 49) kann man in saurer Lösung arbeiten. Man braucht dazu ausser der $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung eine Lösung von Rhodanammonium, die man durch Auflösen von 7,5—8 g des (immer feuchten) Salzes zu einem Liter und genaues Einstellen auf die Silberlösung erhält. Einmal eingestellt, ist der Titer vollkommen beständig. Als Indikator dient eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Eisenammoniumsulfat (Eisenalaun), von der man 5 ccm zu 200—300 der zu titirenden Flüssigkeit setzt. Man verdünnt 10 oder 20 ccm der Silberlösung mit 200 ccm Wasser, fügt 5 ccm Eisenalaunlösung zu und, falls dadurch eine Färbung entsteht, so viel Salpetersäure, bis diese verschwindet. Nun lässt man die Rhodanlösung unter Umrühren einlaufen; das Auftreten einer hellbraunen Farbe zeigt das Ende der Reaktion, was durch das Zusammenballen des Rhodansilbers leicht zu sehen ist. Henriques hebt hervor, dass man immer die Rhodanlösung zur Silberlösung laufen lassen muss, nicht umgekehrt. Nachdem die so geprüfte Rhodanlösung in derselben Weise, wie es S. 100 beim Chamäleon beschrieben ist, korrigirt und in eine $\frac{1}{10}$ N.-Lösung umgewandelt ist, dient sie zur Chlorbestimmung wie folgt. Man setzt zu der zu analysirenden Lösung so viel von der $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung, bis alles Chlor als AgCl ausgefällt ist und noch ein Ueberschuss von Silberlösung vorhanden ist, den man nun nach Zusatz von Eisenalaun durch die $\frac{1}{10}$ N.-Rhodanlösung zurücktitirt. Die Differenz zwischen der verbrauchten Silberlösung und Rhodanlösung zeigt das Chloridchlor.

Gasvolumetrie.

Hierunter verstehen wir, im Gegensatz zur Gasanalyse, solche Operationen, bei denen ein Bestandtheil eines festen oder flüssigen Körpers durch Entwicklung und Messung eines Gases bestimmt wird. Das betreffende Gas wird in den meisten Fällen von dem der Analyse unterworfenen Körper selbst abgegeben, wie Kohlensäure im Kalkstein, Stickstoff in Ammoniaksalzen, Stickoxyd in Nitraten, Sauerstoff in Superoxyden; doch kommt es vor, dass ein Theil desselben (bei Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. die Hälfte) von einem zugesetzten Reagens her stammt, und es kommen auch Fälle vor, wo dies ganz und gar der Fall ist (Werthbestimmung des Zinkstaubs durch den aus Wasser entwickelten Wasserstoff).

Zuweilen wird gar nicht das entwickelte Gas selbst, sondern eine diesem gleiche, von ihm verdrängte Luftmenge gemessen.

An dieser Stelle werden nur einige wenige der für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparate und Verfahren beschrieben, nämlich solche, welche sich für eine Reihe verschiedener Zwecke und in sehr vielen Laboratorien eingeführt haben. Apparate, die entweder überhaupt nur für einen Specialzweck konstruirt sind oder nur in ganz bestimmten Industrien angewendet werden, finden ihren Platz in den betreffenden Abschnitten dieses Werkes.

Das Azotometer.

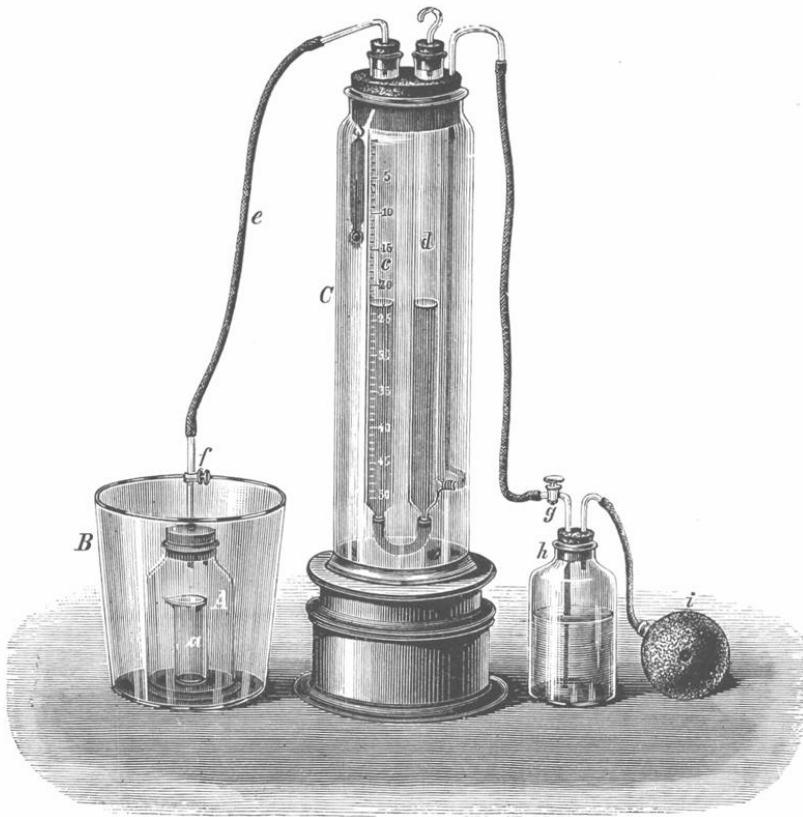
Dieses von Knop (Chem. Cbl. 1860, 244; Zsch. anal. Ch. **9**, 225; **14**, 247) erfundene und von Anderen, besonders Wagner (Zsch. anal. Ch. **13**, 383 und **15**, 250) verbesserte Instrument war ursprünglich nur zur Bestimmung von Ammoniak durch Behandlung von dessen Salzen mit Natriumhypobromit, wodurch der Stickstoff frei wird, konstruirt, kann aber auch für andere gasvolumetrische Arbeiten benutzt werden, bei denen eine Messung über Wasser vorgenommen werden kann. Hierzu ist es namentlich von A. Baumann und seinen Schülern seit 1890 mehrfach vorgeschlagen worden.

A (Fig. 39) ist ein zur Aufnahme der Bromlauge¹⁾ dienendes Zerstellungsgefäß, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fassende Cylinderchen

¹⁾ Bereitung derselben: 100 Natronhydrat werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1,25 l verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlte Lauge wird mit 25 ccm Brom (im Freien abzumessen) versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Die Bromlauge wird in gut verschlossener Flasche vor Licht geschützt aufbewahrt.

a festgeschmolzen ist. In letzteres kommt die Ammoniaksalzlösung. Das grosse Glasgefäss *B* dient zur Aufnahme von ca. 4 Liter Wasser, welche das Entwicklungsgefäss vor und nach der Zersetzung auf die gleiche Temperatur bringen sollen. Der Hals des Entwicklungsgefässes ist rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des tief einzudrückenden

Fig. 39.



Kautschukstopfens unmöglich wird. *C* ist ein hoher, mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Cylinder, dessen Deckel die kommunizirenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäss *h* sind mit Wasser (das man etwas färben kann) gefüllt.

Mit dem Azotometer kann man den Ammoniak-Stickstoff sehr genau bestimmen, vorausgesetzt, dass man genau nach der Vorschrift

arbeitet, welche P. Wagner¹⁾ giebt. Man verfährt nach ihm wie folgt. In das festgeschmolzene Cylinderchen *a* des Gefässes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittels eingelegten Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefässes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäss in den mit etwa 4 l Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, die Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter gleichzeitigem Oeffnen des Glashahnes *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so dass die im Gefässe *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Kommunikation bleibt. Man wartet etwa 5 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsstand auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwicklungsgefäss mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger durch die Bromnatronlauge bewirkter Kohlensäureabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden kalten Wassers angenommen.

Man lässt nun durch Oeffnen des Glashahns *g* etwa 30—40 ccm Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwicklungsgefäss aus dem Wasser, neigt es, so dass von dem Inhalte des Cylinderchens *a* ein kleiner Theil ausfliesst, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, wiederholt dies, bis der grösste Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schliesst man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäss heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahns der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend) und stellt das Entwicklungsgefäss wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15—20 Minuten hat das Entwicklungsgefäss mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Cylinder *c* befindlicher Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Cylinder *C* enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt und unter Benutzung der nachfolgenden Dietrich'schen Tabelle das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

¹⁾ Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877 S. 161.

Beispiel der Berechnung. Es sei gefunden:

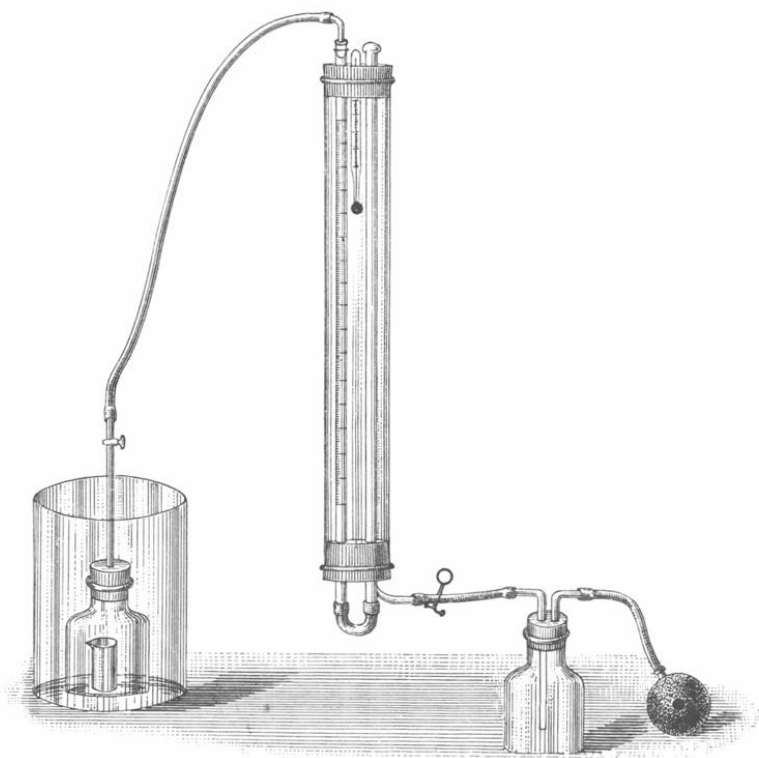
Entwickeltes Stickgas 22 ccm

Temperatur 16°

Barometerstand . . . 756 mm

so sind nach Dietrich's Tabelle I in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefäßes gelöst geblieben: 0,58 ccm Stickstoff, und beträgt das Gewicht von

Fig. 40.



1 ccm des gefundenen Stickstoffvolumens nach Tabelle II 1,15969 mg. Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen $(22,0 + 0,58) = 22,58$ ccm Stickstoff beträgt demnach 26,19 mg.

Lunge¹⁾ hat gezeigt, dass es ganz unnöthig ist, zur Korrektur der „Absorption des Stickstoffes“ in der Bromnatronlauge (in Wirklichkeit für die Unvollständigkeit der Reaktion) sich der Dietrich'schen Tabellen zu bedienen; vielmehr genügt ein Zusatz von 2,5 Proc. zu dem Betrage der

¹⁾ Chem. Ind. 1885, 165.

I. Dietrich's Tabelle für d

in 60 cem Entwicklungsflüssigkeit (50 cem Brom-Natronlauge und 10 cem Wasser) bei ein
Entwicklung von

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Absorbirt	0·06	0·08	0·11	0·13	0·16	0·18	0·21	0·23	0·26	0·28	0·3
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Absorbirt	0·68	0·71	0·73	0·76	0·78	0·81	0·83	0·86	0·88	0·91	0·9
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Absorbirt	1·31	1·33	1·36	1·38	1·41	1·43	1·46	1·48	1·51	1·53	1·5
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Absorbirt	1·93	1·96	1·98	2·01	2·03	2·06	2·08	2·11	2·13	2·16	2·1

II. Dietrich's Tabelle für die Gewicht

in Milligramm bei einem Drucke von 720 bis 770 Millim
Millimeter

	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
Temperatur nach Celsius.													
10°	1·13380	1·13699	1·14018	1·14337	1·14656	1·14975	1·15294	1·15613	1·15932	1·16251	1·16570	1·16889	1·17208
11°	1·12881	1·13199	1·13517	1·13835	1·14153	1·14471	1·14789	1·15107	1·15424	1·15742	1·16060	1·16378	1·16696
12°	1·12376	1·12693	1·13010	1·13326	1·13643	1·13960	1·14277	1·14593	1·14910	1·15227	1·15543	1·15860	1·16177
13°	1·11875	1·12191	1·12506	1·12822	1·13138	1·13454	1·13769	1·14085	1·14401	1·14716	1·15032	1·15348	1·15664
14°	1·11369	1·11684	1·11999	1·12313	1·12628	1·12942	1·13257	1·13572	1·13886	1·14201	1·14515	1·14830	1·15145
15°	1·10859	1·11172	1·11486	1·11799	1·12113	1·12426	1·12739	1·13053	1·13366	1·13680	1·13993	1·14306	1·14619
16°	1·10346	1·10658	1·10971	1·11283	1·11596	1·11908	1·12220	1·12533	1·12845	1·13158	1·13470	1·13782	1·14095
17°	1·09828	1·10139	1·10450	1·10761	1·11073	1·11384	1·11695	1·12006	1·12317	1·12629	1·12940	1·13251	1·13562
18°	1·09304	1·09614	1·09924	1·10234	1·10544	1·10854	1·11165	1·11475	1·11785	1·12095	1·12405	1·12715	1·13025
19°	1·08774	1·09083	1·09392	1·09702	1·10011	1·10320	1·10629	1·10938	1·11248	1·11557	1·11866	1·12175	1·12484
20°	1·08246	1·08554	1·08862	1·09170	1·09478	1·09786	1·10094	1·10402	1·10710	1·11018	1·11327	1·11635	1·11943
21°	1·07708	1·08015	1·08322	1·08629	1·08936	1·09243	1·09550	1·09857	1·10165	1·10472	1·10779	1·11086	1·11393
22°	1·07166	1·07472	1·07778	1·08084	1·08390	1·08696	1·09002	1·09308	1·09614	1·09921	1·10227	1·10533	1·10839
23°	1·06616	1·06921	1·07226	1·07531	1·07836	1·08141	1·08446	1·08751	1·09056	1·09361	1·09666	1·09971	1·10276
24°	1·06061	1·06365	1·06669	1·06973	1·07277	1·07581	1·07885	1·08189	1·08493	1·08796	1·09100	1·09404	1·09708
25°	1·05499	1·05801	1·06104	1·06407	1·06710	1·07013	1·07316	1·07619	1·07922	1·08225	1·08528	1·08831	1·09134
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter

Absorption des Stickgases

spez. Gew. der Lauge von 1·1 und einer Stärke, dass 50 cem 200 mg N entsprechen bei einer 100 cem Gas.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0·33	0·36	0·38	0·41	0·43	0·46	0·48	0·51	0·53	0·56	0·58	0·61	0·63	0·66
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
0·96	0·98	1·01	1·03	1·06	1·08	1·11	1·13	1·16	1·18	1·21	1·23	1·26	1·28
52	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
1·58	1·61	1·63	1·66	1·68	1·71	1·73	1·76	1·78	1·81	1·83	1·86	1·88	1·91
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
2·21	2·23	2·26	2·28	2·31	2·33	2·36	2·38	2·41	2·43	2·46	2·48	2·51	2·53

in Kubikcentimeters Stickstoff

Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
7527	1·17846	1·18165	1·18484	1·18803	1·19122	1·19441	1·19760	1·20079	1·20398	1·20717	1·21036	1·21355	10°
7014	1·17332	1·17650	1·17968	1·18286	1·18603	1·18921	1·19239	1·19557	1·19875	1·20193	1·20511	1·20829	11°
6493	1·16810	1·17127	1·17444	1·17760	1·18077	1·18394	1·18710	1·19027	1·19344	1·19660	1·19977	1·20294	12°
5979	1·16295	1·16611	1·16926	1·17242	1·17558	1·17873	1·18189	1·18505	1·18820	1·19136	1·19452	1·19768	13°
5459	1·15774	1·16088	1·16403	1·16718	1·17032	1·17347	1·17661	1·17976	1·18291	1·18605	1·18920	1·19234	14°
4933	1·15247	1·15560	1·15873	1·16187	1·16500	1·16814	1·17127	1·17440	1·17754	1·18067	1·18381	1·18694	15°
4407	1·14720	1·15032	1·15344	1·15657	1·15969	1·16282	1·16594	1·16906	1·17219	1·17531	1·17844	1·18156	16°
3873	1·14185	1·14496	1·14807	1·15118	1·15429	1·15741	1·16052	1·16365	1·16674	1·16985	1·17297	1·17608	17°
3335	1·13645	1·13955	1·14266	1·14576	1·14886	1·15196	1·15506	1·15816	1·16126	1·16436	1·16746	1·17056	18°
2794	1·13103	1·13412	1·13721	1·14030	1·14340	1·14649	1·14958	1·15267	1·15576	1·15886	1·16195	1·16504	19°
2251	1·12559	1·12867	1·13175	1·13483	1·13791	1·13999	1·14408	1·14716	1·15024	1·15332	1·15640	1·15948	20°
1700	1·12007	1·12314	1·12621	1·12928	1·13236	1·13543	1·13850	1·14157	1·14464	1·14771	1·15078	1·15385	21°
1145	1·11451	1·11757	1·12063	1·12369	1·12675	1·12982	1·13288	1·13594	1·13900	1·14296	1·14512	1·14818	22°
0581	1·10886	1·11191	1·11496	1·11801	1·12106	1·12411	1·12716	1·13021	1·13326	1·13631	1·13936	1·14241	23°
0012	1·10316	1·10620	1·10924	1·11228	1·11532	1·11835	2·12139	1·12443	1·12747	1·13051	1·13355	1·13659	24°
9437	1·09740	1·10043	1·10346	1·10649	1·10952	1·11255	1·11558	1·11861	1·12164	1·12467	1·12770	1·13073	25°
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Millimeter

Temperatur nach Celsius.

abgelesenen Zahl. Man braucht also, um diesen Zusatz ein für allemal anzubringen, nur für jedes ccm des auf 0° und 760 mm (trocken) reducirten Gases je 0,001561 g NH_3 zu rechnen.

A. Baumann empfiehlt technischen Laboratorien folgende Vereinfachung des Wagner'schen Azotometers, die ohne Weiteres verständlich ist. Das Messrohr wird hier durch eine gewöhnliche Quetschhahnbürette ersetzt und der mit Kühlmantel umgebene Messapparat mittels einer Klammer an einem gewöhnlichen Stativ befestigt. Hat man viele Analysen auf einmal zu erledigen, so ist es rathsam, sich gleich 2 oder 3 solcher einfacher Azotometer zusammenzustellen. Man kann dann, während bei der einen Analyse der nöthige Temperatenausgleich erfolgt, mit dem zweiten und dritten Apparate eine neue Analyse beginnen. (Siehe Fig. 40 S. 119.)

Bei Benutzung des Azotometers ist ein Hauptgewicht auf Gleichhaltung der Temperatur im Entwicklungsgefäß und Messrohr während der ganzen Dauer des Versuches zu legen. Nimmt man den Inhalt des Entwicklungsgefäßes nur zu 150 ccm an, so beträgt bei einer Temperaturschwankung von nur 1° der Fehler 0,5 ccm, bei 2° etwa 1 ccm. 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 ccm Gas eine Abweichung von 5—10 Proc. der gesamten Gasmenge hervorgerufen wird (Baumann loc. cit.).

Das Nitrometer.

Diesen Namen hat Lunge¹⁾ dem von ihm ursprünglich zur Bestimmung der Säuren des Stickstoffs erfundenen Apparate gegeben, durch welchen das von W. Crum schon lange vorher angegebene, aber wegen der Schwierigkeit seiner Ausführung mit den bis dahin bekannten Mitteln fast ganz unbeachtet gebliebene Verfahren zu obigem Zwecke erst zugänglich und allgemein verbreitet worden ist. Bei diesem Verfahren tritt das Quecksilber, das als Sperrflüssigkeit dient, selbst in die Reaktion ein. Es hat sich aber gezeigt, dass dieser Apparat auch für eine Menge von anderen Zwecken dienlich und sehr bequem ist, bei denen das betreffende Gas ohne Mitwirkung des Quecksilbers entwickelt und nur über diesem gemessen wird; endlich hat der Erfinder auch die ursprüngliche Crum'sche Reaktion in ein anderes Gefäß verlegt und das dabei entwickelte Stickoxydgas über trockenem Quecksilber zur

¹⁾ Berl. Ber. **11** (1878), 434. Tabellen dafür: Dingl. pol. J. **231**, 522. Verbesserungen in Lunge's Handb. d. Soda-ind. 1. Aufl. II, 932. Chem. Ind. 1881, 346, eb. 1886, 273 (für Sprengstoffe), Berl. Ber. 1888, 376. Anwendung für Dynamite Dingl. Journ. **245** (1882), 171. Neue Anwendungen: Chem. Ind. 1885, 161. Berl. Ber. **18**, 1878, 2030.

Messung gebracht. Hieraus und aus sonstigen Umständen hat sich im Laufe der Zeit eine Anzahl von Abänderungen ergeben, über die in dem Literaturverzeichnis S. 122 die Quellen angegeben sind. Später hat dann Lunge aus dem Nitrometer das „Gasvolumeter“ herausgebildet, das wir weiter unten besonders beschreiben wollen.

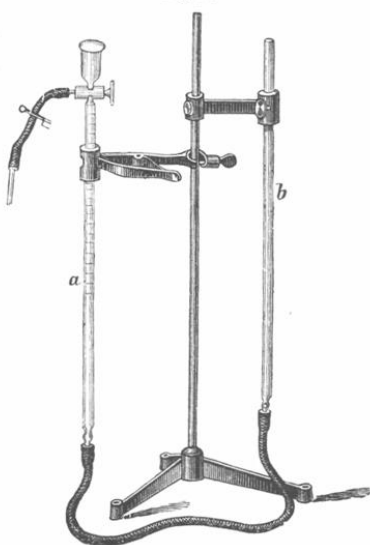
Das Nitrometer verdankt die Vielseitigkeit seiner Anwendung besonders zwei Umständen: erstens dem, dass es die Messung der meisten, auch der im Wasser erheblich löslichen Gase über Quecksilber ohne Anwendung der früher dazu stets gebräuchlichen Quecksilberwanne mittels eines sehr einfachen, leicht zu manipulirenden, das Schütteln gestattenden Apparates und mit einem sehr geringen Vorrathe von Quecksilber gestattet; zweitens dem, dass es sich ebenso gut für die Operationen eignet, bei denen ein Gas im reinen Zustande entwickelt und in demselben Zustande gemessen wird, wie für diejenigen, bei denen das Gas in einem Nebengefäße entwickelt und die dabei verdrängte Luft gemessen wird. Es lässt sich ferner zu jeder Art der eigentlichen Gasanalyse verwenden, wie auch zu solchen Verfahren, bei denen ein aus festen oder flüssigen Körpern ausgetriebenes Gas von anderen zu trennen ist (Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Marchlewski etc.).

Böckmann (3. Aufl. I, 63—64) sagt darüber:

„Ein ausserordentlich werthvoller und deshalb in der Technik ganz allgemein verbreiteter Apparat ist Lunge's Nitrometer in seinen verschiedenen Modifikationen. Es dürfte kaum einen zweiten technisch-analytischen Apparat geben, der bei gleich angenehmer Handhabung so vielfacher praktischer Anwendungen fähig ist. Zahlreich sind seine in der Literatur bekannt gewordenen Anwendungen, noch zahlreicher jedenfalls die nicht veröffentlichten, welche fast jedes einzelne technische Laboratorium von demselben zu machen weiss.“

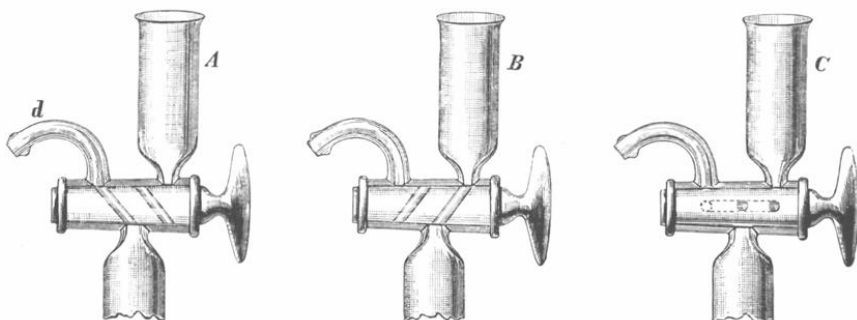
Das Nitrometer in seiner ursprünglichen Gestalt, wie es noch heute in sehr vielen Laboratorien zur Untersuchung der „Nitrose“ der Schwefelsäurefabriken und für viele andere Zwecke im Gebrauche ist, zeigt Fig. 41. *a* ist ein 50 ccm haltendes, unten verjüngtes Rohr, das in

Fig. 41.



$\frac{1}{10}$ cem eingetheilt ist. Die Theilung beginnt gleich unter dem Dreiweghahn, welcher das Rohr oben abschliesst. Dieser Hahn kann entweder eine senkrechte und eine axiale Bohrung haben, wie bei den Winkler'schen oder Bunte'schen Gasbüretten, oder aber es ist ein Friedrichs'scher Patenthahn mit zwei schiefen Bohrungen, wie ihn Fig. 42 in seinen drei Stellungen zeigt. (Die letzteren schliessen viel dichter, sind bedeutend leichter zu manipuliren als die ersteren und werden den ersteren bei den neueren Instrumenten vorgezogen.) Ueber dem Hahn erhebt sich dann noch ein Becher und ein seitliches Ausgangsrohr *d* (bei den Hähnen der ersten Art dient die axiale Bohrung statt eines solchen). In der Stellung *A* kommunicirt der Gasraum mit dem Seitenröhrchen *d*, in der Stellung *B* mit dem Becher, in *C* sind beide gegen den Gasraum hin abgesperrt.

Fig. 42.



Das Gasmessrohr *a* ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem „Niveaurohr“ *b* (Fig. 41) verbunden. Letzteres ist ein einfaches, cylindrisches, unten zur Anbringung des Gummischlauches verengtes Gasrohr vom gleichen Durchmesser wie das Gasmessrohr. Beide Röhren sind in Klammern verschiebbar; die für *a* dienende ist durch eine Feder augenblicklich zu öffnen und zu schliessen.

Um nun den Apparat — zunächst für die Untersuchung der Nitrose — zu gebrauchen, stellt man *b* so, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht und giesst bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es unten in *a* einfließt, legt es sich ohne alle Luftblasen an die Wände an. Man schliesst dann den Hahn, lässt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfließen, stellt *b* tiefer und den Dreiweghahn schief, so dass keine seiner Bohrungen in Thätigkeit tritt.

Nun lässt man aus einer in Hundertstel getheilten 1 cem-Pipette

die Nitrose in den Glasbecher einfließen (bei sehr starken Nitrosen nimmt man nur 0,5 ccm, bei schwächeren 2–5 ccm), senkt das Niveaurohr *b* hinreichend, öffnet den Hahn vorsichtig, so dass die Nitrose eingesaugt wird, aber keine Luft mitkommt, giesst 2–3 ccm reine von Stickstoffsäuren absolut freie Schwefelsäure in den Becher, saugt diese in das Nitrometer und wiederholt dasselbe mit 1–2 ccm Schwefelsäure. Dann bringt man die Gasentwicklung in Gang, indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, mehrmals fast horizontal hält (mit Vorsicht, damit nicht die Säure mit dem Kautschukschlauch in Berührung kommt) und plötzlich aufrichtet, so dass sich Säure und Quecksilber gut mischen. Dann schüttelt man 1–2 Minuten, bis sich kein Gas mehr entwickelt.

Man stellt nun beide Schenkel so, dass das Quecksilber im Niveaurohr *b* um so viel höher als im Messrohr *a* steht, als nöthig ist, um die Säureschicht in *a* zu kompensiren. Man kann etwa 1 mm Quecksilber auf $6\frac{1}{2}$ mm Säure in *a* rechnen. Die genaue Einstellung kann man erst vornehmen, wenn das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen und der Schaum sich gesetzt hat. Man liest dann das gebildete Volumen Stickoxyd ab, ebenso die Temperatur eines dicht daneben hängenden Thermometers und den Barometerstand.

Um sich zu überzeugen, dass man keinen merkbaren Fehler in der Einstellung gemacht habe, öffnet man den Hahn, wobei das Niveau in *a* sich nicht verändern soll. Steigt es, so war zu viel Druck gewesen und man müsste die frühere Ablesung etwas vergrößern; fällt es, so müsste man etwas abziehen, also stets im umgekehrten Sinne der Niveau-Aenderung. Man kann auch vor Oeffnung des Hahnes ein wenig Säure in den Becher geben, welche bei zu geringem Drucke schnell in das Rohr *a* eingesaugt, bei zu grossem Drucke gehoben werden würde; bei geschickter Manipulation (rechtzeitigem Schliessen des Hahnes) kann man den Versuch dann noch corrigiren.

Nach Beendigung desselben senkt man erst das Messrohr *a*, damit beim Oeffnen keine Luft eindringt, öffnet dann den Hahn, drückt durch Heben des Niveaurohres *b* das Gas hinaus und sämmtliche Säure in den Becher und stellt nun den Hahn so, dass die Säure aus der axialen Bohrung desselben oder dem Seitenröhrchen *d* (Fig. 42) in ein untergehaltenes Gläschen abfließt; den letzten Rest saugt man durch etwas Fliesspapier ab. Das Nitrometer ist dann für den nächsten Versuch bereit.

Man muss stets untersuchen, ob der Hahn gasdicht schliesst, was ohne Einfetten (am besten mit Vaseline) kaum der Fall sein wird. Es darf kein Fett in die Bohrung hinein und mit der Säure in Berührung kommen, sonst bildet sich ein Schaum, der sich sehr langsam absetzt. (Die weiteren Einzelheiten der Berechnung der Stickstoffverbindungen aus dem gefundenen Volumen siehe bei „Schwefelsäure“.)

Ganz ähnlich verfährt man bei der Analyse von wasserlöslichen Nitraten oder Nitriten zur Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes, wie es bei der Analyse des Natronsalpeters genauer beschrieben werden wird. In diesen Fällen, also bei wasserlöslichen festen Substanzen, bringt man die abgewogene Substanz in den Becher, löst sie darin in einer sehr geringen Menge Wasser, saugt die Lösung in das Rohr *a* ein, spült mit konzentrierter Schwefelsäure nach und verfährt dann wie oben.

Fig. 43.

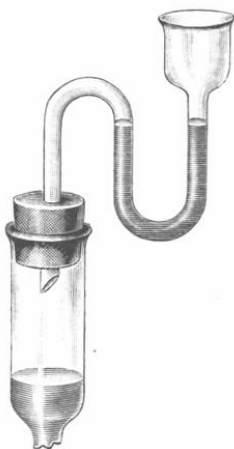


Fig. 44.

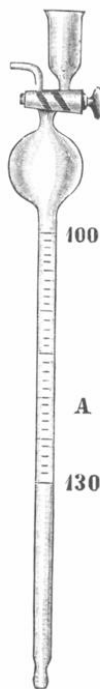


Fig. 45.



Zur Analyse von in Wasser unlöslichen, aber in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Nitraten, vor allem der Dynamite und der Pyroxyline (für welchen Zweck wohl das Nitrometer heut ganz allgemein angewendet wird), wird die Lösung der Substanz in Schwefelsäure ebenfalls in dem Becherchen über dem Hahne vorgenommen. Um dabei einen Verlust an etwa entweichenden nitrosen Dämpfen zu vermeiden, bedient man sich statt aller sonst vorgeschlagenen, ganz unnützen Vorrichtungen der einfachen, von Lunge in Chem. Ind. 1886, 274 angegebenen, Fig. 43. Man verschliesst nämlich den Becher des Nitrometers

durch einen Kautschukpfropf, durch den ein oben in einen kleinen Trichter endigendes S-Rohr geht. Die Substanz kommt in den Becher; dann setzt man den Pfropf auf und giesst durch das Trichterchen konzentrierte Schwefelsäure zu, von der natürlich die untere Biegung des S-Rohres erfüllt bleibt. Sollten dann nitrose Dämpfe entstehen, so werden diese durch den Säureverschluss zurückgehalten, und beim Einsaugen der Lösung wird die im S-Rohre enthaltene Säure von selbst nachfliessen.

Es kommt gar nicht darauf an, ob ein unlösliches Pulver (wie Guhr bei Dynamit) oder etwas ungelöster Salpeter u. dgl. vorhanden ist, da diese doch mit in das Gasrohr eingesaugt werden. Bei Pyroxilin wartet man aber besser die vollständige Lösung im Becher ab.

Man kann die Analyse der Nitate und Salpetersäureester (Nitroglycerin, Nitrocellulose) ganz gut in den Fig. 41 gezeigten Instrumenten vornehmen, jedoch nicht mit einem sehr hohen Grade von Genauigkeit, da darin höchstens 40 ccm Gas zur Messung kommen können. Durch eine von Lunge angegebene Modifikation, das „Nitrometer für Salpeter“ Fig. 44, lässt sich aber auch für diese Zwecke eine von den besten anderweitigen Methoden nicht zu übertreffende Genauigkeit von 0,1 Proc. erreichen. Hier ist, um einen viel grösseren Gasraum zu gewinnen, ohne das Instrument unbequem lang zu machen, unter dem Hahne eine fast 100 ccm fassende Kugel angebracht; die Theilung beginnt unter derselben bei 100 ccm und setzt sich bis 150 ccm fort.

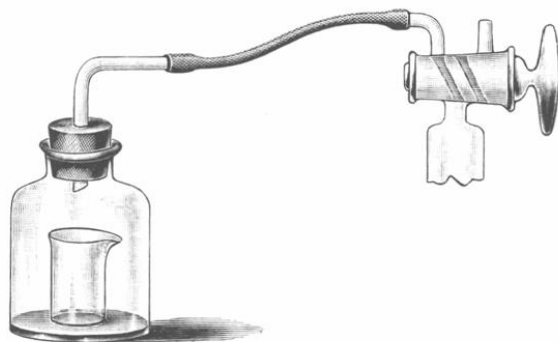
Endlich zeigt Fig. 45 eine Form des Nitrometers, die für beide Zwecke dienen kann, nämlich um kleinere (bei Nitrose u. dgl.) oder auch grössere Gasmengen mit einem und demselben Instrumente bewältigen zu können. Da diese Form nicht so kurz wie die in Fig. 41 u. 44 gezeigte gemacht werden kann, so eignet sie sich nicht so gut für zum Schütteln bestimmte Instrumente, wie für solche mit Anhängefläschchen oder für Gasvolumeter (s. u.).

Wenn man die Zersetzung der Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Verbindungen mit Quecksilber und Schwefelsäure im Gasmessrohr selbst durch Schütteln desselben vornimmt, so bleibt natürlich das Gas durch eine Schicht Schwefelsäure vom Quecksilber getrennt. Dies macht einen gewissen Kunstgriff bis zur Einstellung des Niveaus nothwendig, um die Säureschicht durch eine entsprechende Quecksilberhöhe zu balanciren (S. 125). Unter gewöhnlichen Umständen macht das, namentlich bei Nitrose, keine Schwierigkeit. Aber bei Zersetzung grösserer Mengen bildet sich manchmal viel Schaum; bei unvermeidlicher Verdünnung mit Wasser scheidet sich Quecksilbersulfat aus; bei Dynamit bleibt das Guhrmehl oben schwimmend u. s. w. Alles dies macht die genaue Einstellung und Ablesung mehr oder weniger unsicher und ungenau. In solchen

Fällen, also z. B. bei der Analyse von Salpeter und von Sprengstoffen, empfiehlt sich daher die Anwendung eines besonderen Schüttelgefässes mit eigenem Niveaurohr, wie wir sie beim Gasvolumeter kennen lernen werden. Dann wird das Gas im Gasmessrohr immer durch eine blanke Quecksilberkuppe abgesperrt und kann die Einstellung und Ablesung mit grösster Schärfe geschehen.

Dasselbe gilt von allen den Arten der Analyse, bei denen das Nitrometer mit Anhängefläschchen gebraucht wird, wie es Fig. 46 zeigt. Die Analyse gestaltet sich dann ganz wie eine solche im Azotometer. Die zu zersetzende Substanz kommt in den äusseren Raum, das die Zersetzung bewirkende Reagens in das am Boden des Fläschchens angeschmolzene innere Cylinderchen (nicht umgekehrt!). Nach Aufsetzen des Korkes verbindet man mit dem Dreiweghahn. Schon vorher ist

Fig. 46.



durch Heben des Niveaurohres das Quecksilber bis an den Hahn getrieben worden; es wird aber nochmals durch Lüften des Stopfens dafür gesorgt, dass im Fläschchen kein Ueberdruck vorhanden ist, und das Niveaurohr wird so gestellt, dass das Quecksilber wieder bis 0 steht. Jetzt öffnet man den Hahn nach dem Fläschchen hin und bringt, ohne dieses mit der Hand zu erwärmen, durch Neigen den Inhalt des Cylinderchens zum Ausfliessen in den äusseren Raum. Die jetzt eintretende Gasentwicklung wird durch Schütteln, immer ohne Erwärmung durch die Hand etc., befördert; eventuell wird eine eintretende Erwärmung (z. B. bei der Bromnatron-Methode) durch vorheriges und nachheriges Einstellen des Fläschchens in Wasser von der Zimmertemperatur beseitigt. Sowie das Quecksilber im Messrohr sinkt, senkt man auch das Niveaurohr, um keinen unnöthigen Druck auszuüben; gegen das Ende des Processes kann sogar ein starkes Senken des Niveaurohres zur besseren Austreibung des Gases durch die entsprechende

Luftverdünnung von Vortheil sein. Zuletzt, immer in der Voraussetzung, dass die Endtemperatur gleich der Anfangstemperatur ist, also das ursprünglich im Fläschchen vorhandene Luftvolum dasselbe geblieben ist, stellt man das Quecksilber in beiden Röhren auf genau gleiche Höhe und liest nun das Gasvolum ab, gleichzeitig auch Thermometer und Barometer.

Bei der Reduktion auf 760 mm Druck übersehe man nicht, dass hier nicht, wie bei den eigentlichen nitrometrischen Arbeiten, das Gas trocken, sondern feucht gemessen wird. Da es stets aus verdünnten Flüssigkeiten entwickelt wird, so kann die Spannung des Wasserdampfes, die man vom Barometerstande in Abzug bringt, wie diejenige aus Wasser selbst gesetzt werden.

Die Reduktion des Gasvolums auf Normalzustand erfolgt am schnellsten durch die von Lunge grade für den Gebrauch des Nitrometers berechneten Tabellen VI—VIII, die diesem Werke beigegeben sind; sonst durch Umkehrung der S. 132 gegebenen Formeln. Für den Gebrauch im Laboratorium empfiehlt sich die Plakatform dieser Tabellen (erschienen bei Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1897).

Von den ausserordentlich zahlreichen Anwendungen, welche man von dieser Form des Nitrometers machen kann, ist die zur Titerstellung von Chamäleonlösungen schon S. 103 beschrieben worden; viele andere werden in späteren Theilen dieses Werkes vorkommen. Hier sei nur beispielsweise erwähnt: die Analyse von Chlorkalk, Braunstein, Ferricyankalium, Bleisuperoxyd, der salpetrigen Säure (Riegler, Z. anal. Ch. 36, 665) durch Wasserstoffsuperoxyd und die des Wasserstoffsuperoxyds selbst; die Bestimmung der Kohlensäure in Karbonaten (besser nach Lunge und Marchlewski, s. u.), die des Stickstoffs in Ammoniaksalzen und im Harnstoff (Ureometer) sowie in Diazoverbindungen; Kontrolle des Titors von Säuren durch Entwicklung von Kohlensäure aus Karbonaten; Werthbestimmung des Zinkstaubs; Untersuchung der Chromate (nach A. Baumann, Z. angew. Ch. 1891, 135; vgl. das. S. 198, 339, 392). Titerstellung von Jodlösungen (oben S. 107), mit verschiedenen daraus sich ergebenden Folgerungen (Z. angew. Ch. 1891, 203, 328, 450).

Das Nitrometer kann auch als Absorptiometer dienen (Chem. Ind. 1885, 162), sowie als Reduktionsapparat für Gase auf 0° und 760 mm (ebendas. S. 163), was freilich durch das Gasvolumeter (s. u.) entbehrlich wird, und zu den meisten gasanalytischen Arbeiten (eb. S. 169), sowie zur Austreibung und Analyse von in Wasser etc. gelösten Gasen (eb. S. 170 u. Zsch. f. anal. Chemie 25, 309).

Das Gasvolumeter¹⁾.

Diesen Namen hat Lunge einem Apparate gegeben, durch den es zum ersten Male möglich gemacht wurde, die bei gasvolumetrischen Arbeiten unvermeidliche Reduktion eines Gasvolums auf beliebige Normalien, gewöhnlich also auf 0° und 760 mm Druck, sei es im trocknen oder im feuchten Zustande, ohne Beobachtung von Thermometer und Barometer und ohne alle Rechenoperationen oder Tabellen durch eine in weniger als einer Minute auszuführende, mechanische Manipulation zu bewirken, und zwar nicht nur, wie dies schon früher geschehen war, für relative Messungen, d. h. zur Vergleichung verschiedener Gasvolumen bei der Gasanalyse mit einem anfänglichen Volum, sondern für absolute Messungen, wie sie bei den gasvolumetrischen Bestimmungen für Analyse fester und flüssiger Substanzen erforderlich sind.

Die dabei zu Grunde liegende Idee ist folgende: Wenn man mittels eines „Niveaurohres“ ein bekanntes Luftvolum unter solchen Druck versetzt, dass es dasselbe Volum einnimmt, welches es bei 0° und 760 mm Barometerstand einnehmen würde, und wenn man genau denselben Druck auf ein anderes, unbekanntes Gasvolum ausübt, so wird auch das letztere den Raum einnehmen, welcher einer Temperatur von 0° und dem Luftdrucke 760 mm entspricht. Dies wird erreicht, wenn erstens das Niveaurohr so hoch steht, dass das bekannte Volum im „Reduktionsrohr“ auf die Normalien reducirt wird, wenn zweitens durch Anwendung eines T-Rohres derselbe Druck auch auf das Gasmessrohr wirkt, und drittens das Niveau des Quecksilbers in diesem genau ebenso hoch wie im „Reduktionsrohre“ steht.

Der Apparat setzt sich folgendermaassen zusammen. Mittels eines Dreischenkelrohres (Fig. 47) und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren mit einander verbunden, welche in Klammern eines Statives senkrecht auf- und niederzuschieben sind. Das eine Rohr, *A*, ist das Gasmessrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine Bunte'sche Bürette oder ein sonstiger Gasmessapparat sein. Das zweite Rohr, *B*, das sogen. Reduktionsrohr, ist ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Theilstriche unterhalb der Erweiterung 100 ccm fasst und darunter im cylindrischen Theile noch 30—40 ccm in $\frac{1}{10}$ getheilt enthält. Dieses Instrument wird ein für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer und Barometer beobachtet, daraus das Volumen ableitet, welches 100 ccm trockner Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber

¹⁾ Lunge, Berl. Ber. 1890, 440; 1895, 3157; Z. angew. Ch. 1890, 139; 1891, 197, 410; 1892, 677.

auf diesen Theilstrich einstellt und den oberen Hahn schliesst. Wenn dieser Hahn luftdicht schliesst, so hat man ein für allemal die Reduktion auf 0° und 760 mm besorgt. Man kann auch statt dessen das Rohr oben mit einer Kapillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen.

Fig. 47.

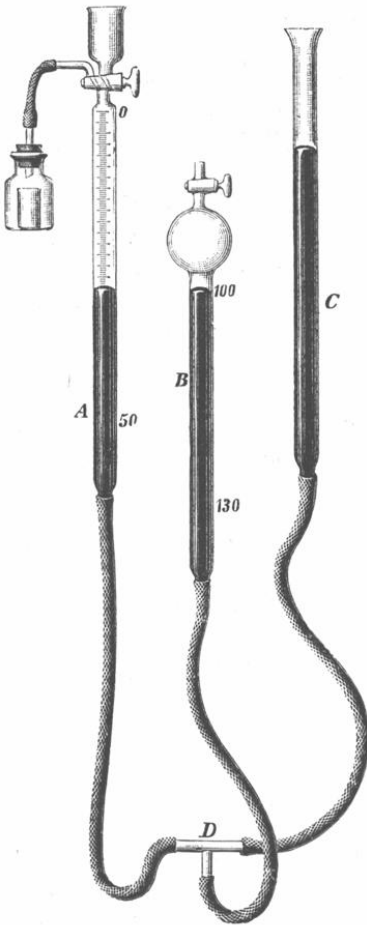


Fig. 48.

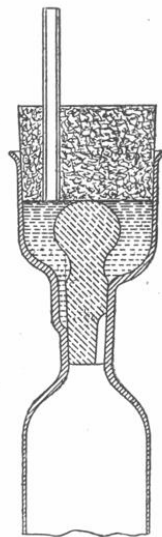
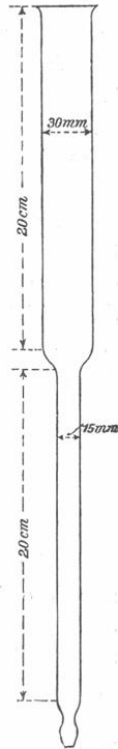


Fig. 49.



Die hier gezeichnete Form des Reduktionsrohres hat Lunge später mit einer anderen vertauscht. Die obere Kugel wird, um die Gasräume möglichst parallel mit einander zu bringen, durch ein cylindrisches Gefäss ersetzt. Ein einfacher Hahn, sowie eine ein für allemal zugeschmolzene Kapillare bringen gewisse Uebelstände mit sich, welche durch die in Fig. 48 gezeigte Konstruktion des „Becherhahns“ vermieden sind. Der obere Verschluss des Rohres wird durch einen Glasstopfen mit halber

Längsrinne gebildet, der eine Rinne in der anderen Hälfte des Halses entspricht, so dass durch eine kleine Drehung des Stopfens ein Luftkanal geöffnet oder geschlossen werden kann. Darüber wird nun Quecksilber gegossen, wodurch ein vollkommener, dauernder, auch extremen Saugungen und Drucken widerstehender Verschluss erreicht wird. Der Becher ist oben mit einem Kork verschlossen, der auf den Stopfen drückt und den man, um sich vor Störungen zu sichern, festbinden und ansiegeln kann. Ein darin stehendes Glasröhrchen gestattet dem Quecksilber sich auszudehnen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass dieser Verschluss jahrelang vollkommen dicht hält; wenn der Glasstopfen vorher mit Vaseline eingefettet war, so kann man ihn auch dann leicht wieder öffnen, falls aus irgend einem Grunde eine Neueinstellung erforderlich wäre.

Dem Niveaurohre, *C*, wird neuerdings die aus Fig. 49 ersichtliche Form gegeben, bei der viel Quecksilber gespart wird.

Sollen in dem Gasmessrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Reduktionsrohr ein kleines Tröpfchen Wasser; für trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über Schwefelsäure entwickelte Stickoxyd, muss man umgekehrt ein Tröpfchen konc. Schwefelsäure in das Reduktionsrohr bringen. Selbstredend wird im ersteren, aber nicht im zweiten Falle die Tension des Wasserdampfes = *f* von dem Barometerstand abgezogen.

$$\frac{(273 + t) 760}{273 (B)} = \text{Formel für trockene Gase.}$$

$$\frac{(273 + t) 760}{273 (B - f)} = \text{Formel für feuchte Gase.}$$

Um das Reduktionsrohr ein für allemal einzustellen, beobachtet man die Temperatur an einem daneben hängenden Thermometer wie auch den Barometerstand und berechnet nach den obigen Formeln (oder aus den Tabellen), welchen Raum 100 ccm von 0° und 760 mm Druck bei der heutigen Temperatur *t* und dem heutigen Drucke *B* einnehmen werden, und zwar je nach Wunsch, ob trocken oder feucht. (*f* bedeutet die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur *t*). Nun stellt man, während der Hahn des Reduktionsrohres offen steht, das Niveaurohr auf die wie oben berechnete Grösse ein, die natürlich stets über 100 betragen wird. Jetzt schliesst man den Hahn, giesst Quecksilber in den Becher, setzt den Korkstopfen auf und das Instrument ist fertig zum Gebrauch.

Je nachdem man öfter trockene Gase (z. B. bei der Analyse von Nitrose, von Nitraten, von Sprengstoffen) oder feuchte Gase zu messen hat, wird man das Reduktionsrohr auf trocken oder auf feucht einstellen. Man kann es jedoch leicht immer für den entgegengesetzten Fall an-

wenden. Will man z. B. trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohre vergleichen, so muss man die Luft in dem letzteren nicht auf den Punkt 100, sondern weniger komprimiren, im umgekehrten Falle mehr. Das Wieviel wird durch die Wasserdampftension bei der Aussentemperatur gegeben. Ist diese z. B. 20^0 , so beträgt die Tension 17 mm. Man stellt dann, um ein trockenes Gas mit einem feuchten Reduktionsrohre zu messen, das letztere nicht auf 100, sondern auf einen 17 mm unter dieser Marke liegenden Punkt. Wenn der verengerte Theil des Rohres eine Lichtweite von annähernd 11,3 mm hat¹⁾, so wird jeder $\frac{1}{10}$ ccm-Theilstrich gerade 1 mm vom anderen entfernt sein; dann braucht man, statt einen Maassstab anzulegen, nur auf den Theilstrich für $100 + \frac{17}{10} = 101,7$ ccm einzustellen. Um dies auch in der umgekehrten Richtung thun zu können, fängt die Theilung schon bei 95 ccm an.

Noch einfacher ist es, wenn man, um trockene Gase mit einem feuchten Rohre zu vergleichen, das Gas im Gasmessungsrohre durch Einsaugen eines Tröpfchens Wasser anfeuchtet. Dies geschieht natürlich am besten durch Einsaugen des Wassers, ehe das Gas hineingelassen wird, kann aber bei einigermaassen geschickter Manipulation auch später geschehen. Für den umgekehrten Fall bedient man sich eines Tröpfchens concentrirter Schwefelsäure. In beiden Fällen soll nicht so viel Flüssigkeit in das Rohr kommen, dass sie über den Quecksilbermeniskus hervorragt.

Die Vorschläge von Lunge²⁾ und Rey³⁾ zur Herstellung von fertig gefüllten und versendbaren Reduktionsröhren können hier übergangen werden, da es sich gezeigt hat, dass die Zusammenstellung des Instrumentes damit grösseren Schwierigkeiten begegnet.

Alle drei Röhren *A*, *B*, *C*, (Fig. 47) sind durch sehr dicken Gummischlauch (13,5 mm äussere, 4,5 mm Lichtweite) mit dem Dreischenkelrohre *D* verbunden. Solch' dicker Schlauch hält den Quecksilberdruck ohne Aufblasen und ohne Drahtschlingen an den Glasröhren aus, wenigstens wenn deren Mündungen ein wenig verdickt sind; er lässt sich leicht über Röhren von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Alle drei Röhren werden in starken Federklammern gehalten, so dass sie sich mit Reibung auf- und abschieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken. Wenn man will, kann man *A* und *B* (dessen oberes Gefäss dann cylindrisch sein muss) mit Wassermänteln versehen und muss dann entsprechend grössere Klammern nehmen; doch ist dies für technische

¹⁾ Man kann dies leicht erreichen, und bei den Desaga'schen Röhren wird es eingehalten.

²⁾ Z. angew. Ch. 1890, 228.

³⁾ ebendasselbst S. 229.

Analysen durchaus nicht nöthig, da beide, dicht nebeneinander stehende Röhren nur bei groben Verstössen ungleiche Temperaturen haben werden und die ziemlich grosse Quecksilbermasse sehr zum schnellen Ausgleich aller Temperaturunterschiede beiträgt.

Gesetzt nun, es sei eine beliebige gasanalytische oder gasvolumetrische Operation in *A* ausgeübt worden, so geschieht die Ablesung des Gasvolums nicht, wie gewöhnlich, nach Gleichstellung des Niveaus von *A* und *C*. Nur dann, wenn man mit Anhänggefäschchen gearbeitet hat, wie bei dem Azotometer, den Methoden mit Wasserstoffsuperoxyd, den Kohlensäurebestimmungen u. dgl., muss man zunächst die Niveaus in *A* und *C* gleichstellen, um das Gas in *A* auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von *A* schliesst, ohne das Gasvolum erst abzulesen. Wird das Gas in *A* selbst entwickelt, oder dorthin von anderwärts übergeführt, so fällt dies natürlich fort. Die wirkliche Ablesung in *A* geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, dass die Niveaus des Quecksilbers in *A* und *B* auf gleicher Höhe stehen und das von *B* zugleich am Punkte 100 steht. Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren *A* und *B* unter solchem Druck, dass die Ablesung des Volums anzeigt, wie viel Raum sie im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm einnehmen würden. Für *B* ist ja diese Bedingung ein für allemal hergestellt, und in *A* besteht sie jetzt auch, da die Temperatur und der (durch *C* verursachte) Druck gleich dem in *B* sind.

Die verlangte Art der Einstellung ist am leichtesten und äusserst schnell in folgender Art zu bewirken. Das Rohr *A* wird in seiner Klammer festgestellt, *B* und *C* aber gehoben, und zwar *C* um so viel mehr, dass in *B* das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man *B* und *C* gleichzeitig in ihren Federklammern in der Art herunter, dass ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in *B*, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von *A* steht. Meist wird dies nicht ganz gleichmässig geschehen, aber durch eine neue Doppeleinstellung von *B* sofort vollständig erreicht werden. Diese Doppeleinstellung verlangt nur einige Sekunden mehr Zeit als die gewöhnliche Einstellung des Druckrohres auf die Gasbürette allein. Dass man die Gleichstellung der Niveaus von *A* und *B* genau in derselben Art, wie in allen ähnlichen Fällen durch Visiren nach einer Mauerkante, einem Fensterrahmen, einem besonderen Visirlinéal mit Libelle¹⁾ oder sonst wie erleichtern kann, ist selbstverständlich.

Die hier beschriebene gleichzeitige Verschiebung zweier mit Quecksilber gefüllten Röhren fällt etwas schwer, wenn man gut spannende

¹⁾ Ein solches beschreibt Lunge in Berl. Ber. 1891, 3948.

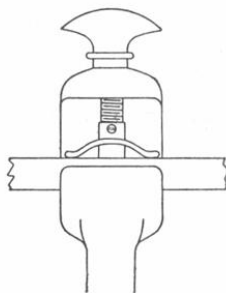
Federklammern anwendet. Zudem versagen dieselben mit der Zeit (manchmal ziemlich früh). Dieser Uebelstand wird aber vollkommen gehoben, wenn man eine Doppel-Schraubklammer oder Gabelklammer anwendet, wie sie in Fig. 50 und 51 gezeigt ist.

An einer gusseisernen Gabel sitzen vorn zwei korkgefüllte Klammern, eine kleinere *a* für das (unterhalb des 100-Punktes zu fassende) Reduktionsrohr und eine grössere *b* für das Niveaurhr. Die Gabel wird durch einen gewöhnlichen oder durch eine Feder noch verstärkten Muff *c* (in Fig. 51 in grösserem Maassstabe gezeichnet) an dem Stativ festgehalten¹⁾. Durch diese Gabelklammer wird nun das Reduktionsrohr mit dem Niveaurhr zu einem gemeinsam beweglichen Systeme vereinigt. Man bringt nach Beendigung der gasanalytischen Operation das System in das ungefähre Niveau des Quecksilbers im Gasmessrohr, stellt das

Fig. 50.



Fig. 51.



Niveaurhr in seiner Klammer *b* so, dass das Quecksilber im Reduktionsrohr genau auf 100 kommt, und verschiebt dann die Gabelklammer mit beiden Rohren zusammen durch den Muff *c*, bis die Niveaus im Reduktionsrohr und im Gasmessrohr aufeinander eintreten. Alles das braucht nur wenige Sekunden und ist weitaus leichter als bei dem früheren Systeme getrennt beweglicher Federklammern.

In solchen Fällen, wo in das Gasmessrohr ausser dem Quecksilber noch eine andere Flüssigkeit hineinkommt, muss auch deren Druck in Berücksichtigung gezogen werden. So bringt man beispielsweise bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas an dem Reduktionsrohr unterhalb des Theilstriches 100 eine besondere Marke an, welche einem Zehntel der Höhe der im Gasmessrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren spec. Gew. = 1,36, also $\frac{1}{10}$ von dem des Quecksilbers genommen wird. Wenn man nun vor der Ablesung so einstellt, dass das Quecksilber im

¹⁾ Solche Doppelklammern liefert u. A. C. Desaga in Heidelberg und J. F. Meyer, Hirschengraben 7, Zürich.

Reduktionsrohr auf 100, im Gasmessrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht kompensirt.

Es ist nun ohne Weiteres klar, dass bei Anwendung des Gasvolumeters alle Thermometer- und Barometerbeobachtungen, sowie alle Reduktionsrechnungen und besondere Tabellen vollkommen wegfallen; das Gasvolumen wird gleich im auf Normalien reducirten Zustande abgelesen. Nur muss man, wie S. 132 bemerkt, je nach der Art der analytischen Operation das Reduktionsrohr auf trockenes oder feuchtes Gas einrichten.

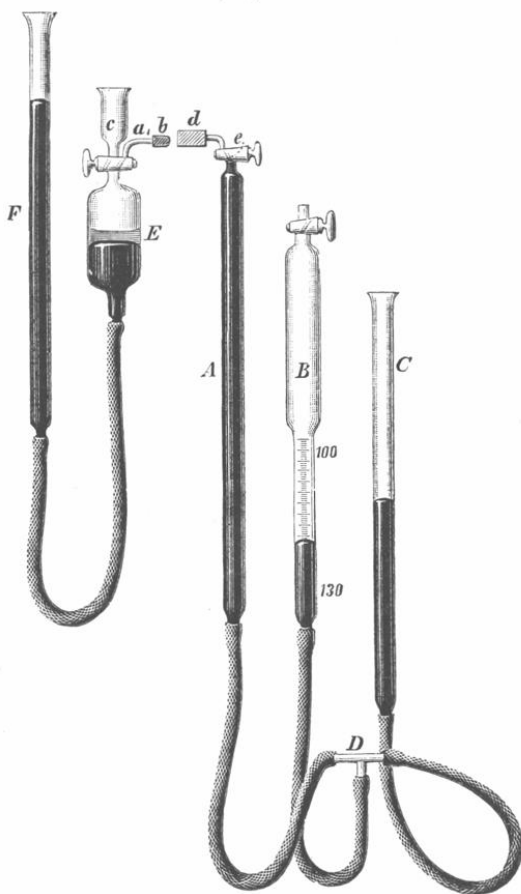
Das Gasmessrohr kann jede beliebige der S. 123 u. 127 beschriebenen Formen des Nitrometers haben. Es ist aber aus leicht begreiflichen Gründen hier nicht so leicht und einfach, die durch Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure im Rohr selbst auszuführenden Methoden durchzuführen; namentlich kann beim Schütteln einmal Gas in das Reduktionsrohr dringen. Man verwendet deshalb das Gasvolumeter erstens für alle mit „Anhängeläschen“ (S. 128) vorzunehmenden Operationen, und zweitens für die eigentlichen nitrometrischen Analysen unter Hinzunahme eines besonderen, nicht graduirten Reaktions- oder Schüttelgefässes, in dem das Gas entbunden und dann in das Gasvolumeterrohr zum Messen übergeführt wird.

Fig. 52 zeigt den Apparat in dieser Zusammenstellung. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 47, S. 131. *E* ist das für Nitrose etwa 100 ccm, für Salpeter, Dynamit, Nitrocellulose u. s. w. etwa 200 ccm fassende Reaktionsgefäss, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer gestaltet sind; *F* ist das dazu gehörige Niveaurrohr. Das Gefäss *E* ruht am besten in einem Ringe; *F* gleitet in einer Federklammer. Natürlich kann man statt *E* auch die Hempel'sche oder eine sonstige Vorrichtung benutzen.

Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, dass das Quecksilber an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt, und verschliesst dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Quecksilber darin zurückzuhalten. Dann führt man wie sonst die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendet die Reaktion durch Schütteln und lässt bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Hierauf bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe, wie es die Figur zeigt; in *A* hat man inzwischen ebenfalls das Quecksilber so hoch gedrängt, dass es bis zum Ende des Ansatzröhrchens *d* gekommen ist. Ueber dieses stülpt man ein Stückchen dicken, weichen Kautschukschlauch und führt, nach Abnahme des Kappchens *b*, das Röhrchen *a* so weit ein, dass es mit *d* zusammenstösst. Nun hebt man *F* und senkt man *C* (wie in der Figur), und öffnet erst den einen, dann

den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt natürlich das Gas aus *E* nach *A* über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure das Verbindungsröhrchen *e* erfüllt hat, schliesst man den Hahn und stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus in *A* und *B* gleich hoch und *B* zugleich auf den Theilstrich 100. Dieses Verfahren

Fig. 52



gewährt nicht nur den Vortheil, dass man im Gasvolumeter nur auf Quecksilberdruck zu achten hat, sondern beschränkt auch die unvermeidliche Verunreinigung auf das Reaktionsgefäß *E*, welches leicht für sich zu reinigen ist. — Es ist darauf zu achten, dass die Lichtweiten der Ansatzröhrchen *a* und *d* an den Enden nicht erweitert, sondern eher ein wenig verengert seien, damit nicht beim Verbinden der Röhren Luft-

bläschen zurückbleiben, die übrigens kaum je merkliche Fehler verursachen werden. Der Hahn von *A* kann hier, wie in der Figur, ein solcher mit einfacher Bohrung sein, ohne Becher, und dasselbe gilt ja vom Gebrauche mit Anhängeläschen, oder von dem als Gasbürette in Verbindung mit beliebigen Absorptionsapparaten. Ferner kann *A* 50 ccm als gerades Rohr oder 100 ccm ebenso, oder 100 bis 140 ccm als Kugelrohr enthalten u. s. w., je nach dem speciellen Gebrauche des Apparates. Am empfehlenswerthesten ist die in Fig. 45, S. 126 gezeigte Form des für alle Zwecke dienlichen Rohres mit mittlerer Kugel und genauer Eintheilung oberhalb und unterhalb derselben.

Man ist der Unannehmlichkeit von Schaum, Schlamm, Kompensation für Säureschicht u. dgl. bei der Anwendung eines solchen besonderen Reaktionsgefäßes überhoben, das Gasmessrohr bleibt immer rein, und man kann mit einem und demselben Gasvolumeter in derselben Zeit die doppelte, dreifache oder noch mehrfache Zahl von Bestimmungen wie mit dem gewöhnlichen Nitrometer ausführen, wenn man nur entsprechend viele „Reaktionsgefäße“ besitzt, deren Inhalt nach dem Schütteln dem Erkalten zur späteren Messung im Gasvolumeter überlassen wird, während man sofort eine neue Zersetzung in einem neuen Reaktionsgefäße vornimmt. Für die Analyse von Sprengstoffen wird wie in Fig. 43, S. 126 der Trichter des Reaktionsgefäßes mit dem beschriebenen Schwefelsäureabschluss (Schwanenhalsrohr, mit Schwefelsäure gefüllt) versehen.

Ausserordentlich bequem für die Handhabung des Gasvolumeters ist das von Lunge in Ztschr. angew. Ch. 1892, 678 beschriebene mechanische Stativ, welches weiter unten in seinem Gebrauche als „Universalgasvolumeter“ gezeigt ist, wie es besonders für die Kohlensäure- und Kohlenstoffbestimmung nach Lunge und Marchlewski, aber auch für jede andere Arbeit des Nitrometers gebraucht werden kann.

Beiläufig erwähnt seien hier die von Lunge für die Stickstoffbestimmung in organischen Elementaranalysen (Berl. Ber. 1890, 446) und von Lunge und Neuberg für Dampfdichtebestimmung (eb. 1891, 729) ausgeführten besonderen Formen von Gasvolumetern.

Wird das Gasvolumeter nur für eine bestimmte sich täglich wiederholende Untersuchung gebraucht, so kann man auf dem Messrohr statt der Eintheilung in ccm, oder neben derselben, gleich Gewichtsmengen in mg, oder aber die bei Anwendung einer bestimmten Substanzmenge erhaltenen Procente anbringen lassen. Am besten vereinigt man beides. Bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas würde man, da 1 ccm Stickstoff im Normalzustande 1,254 mg wiegt, Intervalle (Grade) von 0,798 ccm in $\frac{1}{10}$ getheilt anbringen, von denen jedes = 1 mg N ist, und würde nach Beendigung einer Verbrennung und Abkühlung des Rohres sofort das richtige Gewicht des entwickelten Stickstoffes ablesen. Für die

azotometrische Bestimmung des Ammoniakstickstoffes (mit Bromnatron) könnte man entweder dieselbe Eintheilung annehmen, oder, da 1 ccm N im Normalzustande 1,523 mg NH_3 entspricht, Grade von 0,657 ccm = 1 mg NH_3 anbringen lassen. Verwendet man also z. B. 0,200 g Ammoniaksalz, so zeigt jeder Grad im ersteren Falle 0,5 Proc. N, im zweiten Falle 0,5 Proc. NH_3 direkt an. Beim Gebrauch des Azotometers müsste man unter Berücksichtigung des Umstandes, dass zu den bei der Reaktion mit Bromnatron erhaltenen Kubikcentimetern Gas 2,5 Procente dieses Volumens wegen der Unvollständigkeit der Zersetzung („Stickstoffabsorption“) noch hinzuzuzählen sind und dass bei der azotometrischen Analyse folglich 1 ccm N im Normalzustande in Wirklichkeit 1,285 mg Ammoniakstickstoff oder 1,561 mg Ammoniak entspricht, zur Analyse 0,1285 bez. 0,1561 g Ammoniaksalz verwenden, wenn 1 ccm Gas immer 1 Proc. N bez. NH_3 anzeigen soll.

Für Bestimmung von Calciumkarbonat in Knochenkohle, Mergel u. dgl., also als Calcimeter, entspricht jedes ccm CO_2 im Normalzustande 1,966 mg CO_2 oder 4,468 mg CaCO_3 . Soll also z. B. ein Calcimeter für jeden Theilstrich 1 mg CaCO_3 anzeigen, so wird man diese in Zwischenräumen = 0,224 ccm setzen müssen. Verwendet man dann jedes Mal 0,5 g Substanz zur Analyse, so zeigt jeder Theilstrich 0,2 Proc. CaCO_3 . (Auf die Absorption der CO_2 in der Entwicklungsflüssigkeit muss natürlich Rücksicht genommen werden, wenn diese nicht durch die Art des Entwicklungsapparates ausgeschlossen ist.)

Eine solche specielle Eintheilung ist jedoch ganz unnöthig, wenn man die in der folgenden Tabelle angeführten Gewichtsmengen zur Analyse verwendet.

Die folgende Tabelle führt eine Anzahl von Substanzen auf, welche schon jetzt häufig nach gasvolumetrischen Methoden behandelt werden. Die dritte Spalte erklärt die analytische Methode; die vierte giebt das dabei entwickelte Gas an; die fünfte zeigt an, welche Gewichtsmenge der „wirksamen Substanz“ (Spalte 2), ausgedrückt in mg, je 1 ccm des entwickelten, auf 0° und 760 mm reducirten Gases entspricht. Wenn man zur Analyse das Hundertfache der in Spalte 5 angezeigten Menge von Substanz verwendet, so giebt je 1 ccm des entwickelten Gases die Gewichtsprocente der wirksamen Substanz direkt an. In manchen Fällen wird und muss man das Zweifache, Zehnfache u. dgl. verwenden, wo dann jedes ccm nur 0,5 bez. 0,1 Proc. u. s. w. anzeigt.

Tabelle

zur Berechnung der im Gasvolumeter enthaltenen Gasmengen
auf wirksame Substanz.

1	2	3	4	5
Bezeichnung der analysirten Substanz	Wirksamer Bestandtheil	Analysen-Methode	Ent- wickeltes Gas	1 ccm Gas = mg wirksamer Bestandtheil
Organische Substanzen	Stickstoff	nach Dumas	N	1,254
Ammoniaksalze	do.	durch Bromnatron (Azotometer)	N	1,285 ¹⁾
do.	Ammoniak	do.	N	1,561 ¹⁾
Harn	Harnstoff	do.	N	2,952 ¹⁾
Knochenkohle, Mergel etc.	Kohlensäure	Zersetzung m. HCl	CO ₂	1,966
do.	Calciumkarbonat	do.	CO ₂	4,468
Braunstein	Mangandioxyd	durch H ₂ O ₂	O	3,897
Chlorkalk	Chlor	do.	O	1,5835
Kaliumpermanganat	Sauerstoff	do.	O	0,715
Chilisalpeter	Natriumnitrat	im Nitrometer	NO	3,805
Nitrose	N ₂ O ₃	do.	NO	1,701
do.	HNO ₃	do.	NO	2,820
do.	Salpetersäure 36° Bé.	do.	NO	5,330
do.	Natriumnitrat	do.	NO	3,805
Nitroglycerin, Dynamit etc.	Trinitroglycerin	do.	NO	3,387
do.	Stickstoff	do.	NO	0,6267
Nitrocellulose, Pyroxylin	do.	do.	NO	0,6267

Das Gasvolumeter und seine einzelnen Theile sind u. A. von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen.

Japp (Journ. Chem. Soc. 1891, 59, 894, vgl. Lunge, Berl. Ber. 1891, 1656 u. 3491) zeigt, dass man ohne besondere Eintheilung des Gasmessrohres durch entsprechende Stellung des Reduktionsrohres die Ablesungen der Art machen kann, dass sie unmittelbar die Gewichte des gesuchten Gases ergeben. Man nehme z. B. in einem (cylindrischen) Reduktionsrohr als Einheit den Punkt 25, muss also auf 25,0 komprimiren, um die Gase auf 0° und 760 mm zu reduciren. Da 1 ccm Stickstoff unter diesen Umständen 0,001256 g wiegt, so bedeuten mithin 25 ccm $0,001256 \times 25 = 0,0314$ g. Wenn man nun vor der Ablesung das Re-

¹⁾ Hier ist schon die Korrektion für die sogenannte „Absorption“ des Stickstoffes (d. h. Unvollständigkeit der Reaktion) angebracht. Sie beträgt 2,5 Proc. bei den Ammoniaksalzen und 9 Proc. bei Harnstoff.

duktionsrohr auf 31,4 ccm stellt, so wird jedes ccm im Gasmessrohr unmittelbar 1 mg Stickstoff anzeigen.

Nach Lunge (Berl. Ber. 1892, 3162) wird bei diesem Vorschlage in Folge der Anwendung von nur 25 ccm zur Einstellung die Genauigkeit zu gering. Man kann aber Japp's Vorschlag genauer ausführen, wenn man ein gewöhnliches, für diesen Fall besser von 90—150 ccm eingetheiltes Reduktionsrohr benutzt, das auf 100 eingestellt ist. Will man dann im Gasmessrohr statt ccm gleich mg ablesen, so stellt man das Quecksilber im Reduktionsrohr auf das Litergewicht des betreffenden Gases $\times 100$ ccm, also

für atmosphärische Luft auf	129,4
- Sauerstoff	143,0
- Stickstoff	125,5
- Stickoxyd	134,3.

Bei Kohlensäure = 196,6 reicht die Theilung nicht aus, darum stellt man auf 98,3 ein und rechnet jedes ccm im Gasmessrohr = 2 mg. Man kann sogar noch weiter gehen, nämlich statt des Litergewichts des wirklich vorhandenen Gases dasjenige der entsprechenden schliesslich gesuchten Substanz zu Grunde legen. Bei der Bestimmung des bleichenden Chlors im Chlorkalk durch Wasserstoffsuperoxyd bekommt man O_2 für Cl_2 ; das Reduktionsrohr wird dann auf $\frac{1}{3}$ des Litergewichtes des Chlors = 105,6 eingestellt und im Gasmessrohr dann jedes ccm = 3 mg gerechnet. Um statt CO_2 gleich $CaCO_3$ abzulesen, setzt man $\frac{196,6 \times 100}{44 \times 4} = 111,7$ und rechnet dann 1 ccm Gas = 4 mg $CaCO_3$ u. s. w.

Indessen giebt der Vorschlag von Japp, auch in der ihm hier gegebenen Erweiterung, nur selten einen Vortheil gegenüber dem auf S. 140 durch die Tabelle erläuterten, wonach man von vornherein ein solches Gewicht der Substanz zur Analyse verwendet, dass man bei Einstellung des Reduktionsrohres auf 100 am Gasmessrohr unmittelbar Procente der gesuchten Substanz ablesen kann.

Neuerdings sind auch von anderen Autoren Apparate konstruirt worden, durch welche Gasablesungen ohne Zuhülfenahme von Thermometer und Barometer gleich im Normalzustande geschehen können; so von Hempel (Z. angew. Ch. 1894, 22); Bleier (Berl. Ber. 30, 2733 u. 31, 236); Bodländer (Zsch. f. angew. Ch. 1895, 49).

Es sei auch auf das Barothermoskop von P. Salomon (Zsch. angew. Ch. 1893, 376; 1894, 686) hingewiesen, an dessen Skala man das der Temperatur und dem Drucke des umgebenden Gases entsprechende Volumen direkt ablesen kann. Der Gebrauch dieses ungemein sinnreich konstruirten Instrumentes, das auf dem von Salomon vorge-

schlagenen neuen Thermometersystem beruht, ist wohl in Folge einer ziemlich umständlichen Einstellung und des schwierigen Transportes nicht allgemein geworden.

Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat.

Es sollen hier nicht Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen behandelt werden; dies gehört zur technischen Gasanalyse. Ebenso wenig behandeln wir hier die Apparate, bei denen durch stärkere Säuren ausgetriebene Kohlensäure einfach durch den Gewichtsverlust des Apparates bestimmt wird, was nie mit grosser Genauigkeit geschehen kann. Wir berücksichtigen hier vielmehr nur die gasvolumetrische Bestimmung von Kohlensäure, die aus festen oder flüssigen Körpern entwickelt wird.

Man kann sich hierzu des Azotometers (S. 116) oder Nitrometers (S. 122) bedienen, jedoch treten dabei besondere Schwierigkeiten durch die Löslichkeit der Kohlensäure im flüssigen Inhalte des Entwicklungsgefässes und (beim Azotometer) im Sperrwasser des Gases auf.

Die Beseitigung der aus diesen Schwierigkeiten sich ergebenden Fehler ist von einer ganzen Anzahl von Erfindern versucht worden, theils durch Anwendung einer besonderen (nicht genannten) Sperrflüssigkeit, wie in dem patentirten Apparate von Baur (Z. anal. Ch. 1884, 371), der im Uebrigen nur ein vereinfachtes (und verschlechtertes) Azotometer vorstellt, theils durch Benutzung von Tabellen zur Korrektion der Fehler, wie in dem wesentlich in Zuckerfabriken benutzten Apparate von Scheibler und den vielfach in Cementfabriken eingeführten Apparaten von Dietrich und von Michaelis, sowie einer Anzahl von anderen (von Rumpf, Thörner, Fuchs u. A.).

Wirklich befriedigende Ergebnisse mit der gasvolumetrischen Kohlensäurebestimmung erhielt man wohl zuerst durch den Apparat von Pettersson (Berl. Ber. 1890, 1402), der die CO_2 zuletzt durch mittels Eisen- oder Aluminiumdraht entwickelten Wasserstoff verdrängt, die Gase über Quecksilber sammelt und die CO_2 durch ein Orsat-Rohr fortnimmt. Dies gelingt aber nur vollständig durch 3—4 malige Wiederholung der Operation, und das Gasvolum muss dann durch Beobachtung des Thermometers und Barometers auf Normalzustand umgerechnet werden. Dieses Verfahren war demnach für technische Laboratorien kaum geeignet.

Eine vollkommene Lösung der Aufgabe geschah erst durch das von Lunge und Marchlewski ausgebildete Verfahren¹⁾.

¹⁾ Zsch. angew. Ch. 1891, 229; Vereinfachung des Entwicklungsgefässes ebend. 1893, 395.

Ihre Methode ist am nächsten mit derjenigen von Pettersson verwandt, erreicht aber durch wesentliche Verschiedenheiten davon den Zweck mit einem einzigen Auskochen und erspart zugleich die Ablesung von Thermometer und Barometer, ja sogar jede Rechnung, indem man direkt Gewichte oder Procente ablesen kann. Obwohl der dazu gehörige Apparat auf den ersten Augenblick ebenso kompliziert erscheint,

Fig. 53.

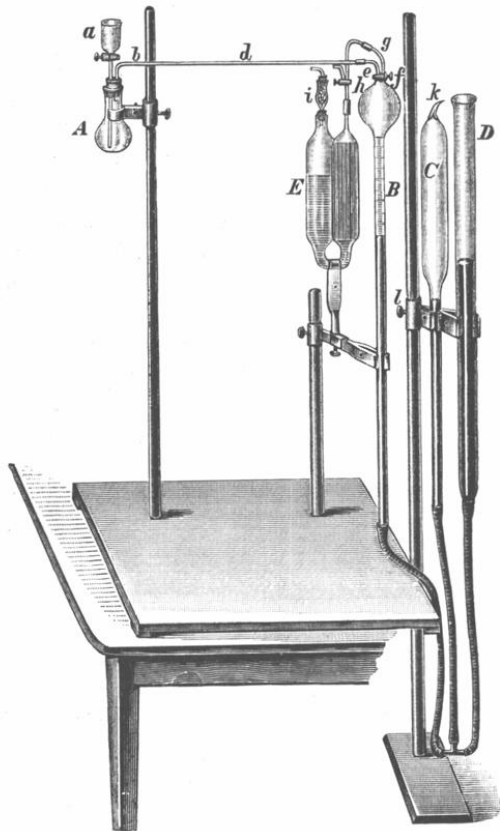
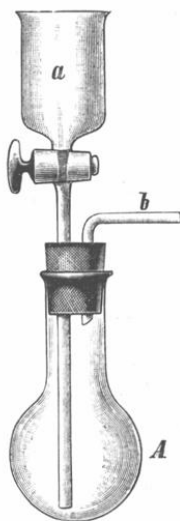


Fig. 54.



wie andere Apparate der Art, so gestaltet sich die Arbeit damit doch höchst einfach; eine Bestimmung ist damit in wenig Minuten auszuführen und gewährt dabei eine Genauigkeit, die alle übrigen, namentlich auch alle Titrir- und gewichtsanalytischen Methoden für diesen Zweck weit übertrifft, da sie keine von deren Fehlerquellen hat.

Fig. 53 zeigt den Apparat in $\frac{1}{6}$ der natürlichen Grösse; Fig. 54 zeigt das Entwicklungskölbchen A in seiner verbesserten Gestalt in

grösserem Maassstabe ($\frac{1}{2}$). Für feste Substanzen nimmt man es nur von 30 ccm Inhalt, für Lösungen oder andere Zwecke, z. B. Kohlenstoffbestimmung im Eisen, grösser und mit Aufsatz eines im ersten Falle unnöthigen, kleinen Rückflusskühlers¹⁾.

Das Kölbchen *A* ist durch einen guten, weichen Kautschukpfropf verschlossen, durch den ein Hahntrichter *a* und ein rechtwinklig gebogenes, kapilläres Seitenrohr *b* hindurchgehen. Das letztere wird durch eine 30—35 cm lange gerade Kapillare *d* mit der Seitenkapillare *e* eines Gasvolumeters *B* verbunden.

Dies ist in der Zeichnung mit einer Kugel dicht unter dem Hahne gezeigt; für die meisten Laboratorien wird aber ein Gasmessrohr von der in Fig. 45, S. 126 und der unten beim „Universalgasvolumeter“ gezeigten Form vorzuziehen sein, weil man damit sowohl kleine wie auch grosse Mengen von Kohlensäure bestimmen kann. Der oben sitzende Glashahn *f* hat zwei schiefe Bohrungen (S. 126), wovon die eine zu dem mit *d* communicirenden Seitenröhrchen *e*, die andere zu dem „Absorptionsgefäss“ *E* führt, unter Vermittelung des Zweigröhrchens *g* und des Doppelbohrungshahnes *h*. *E* ist mit einer Lösung von 1 Theil Aetznatron in 3 Theilen Wasser etwas mehr als zur Hälfte gefüllt; auf seinem äusseren Schenkel sitzt ein mit Natronkalk gefülltes Röhrchen *i*. Unten communicirt *B* durch ein *T*-Rohr und starke Kautschukschläuche mit dem „Reduktionsrohr“ *C*, welches unterhalb der Erweiterung eine Theilung von 100 bis 130 ccm besitzt und mit dem zugleich als Pumpe dienenden „Niveauröhr“ *D*, welches in einer und derselben Gabelklammer *l* (S. 135) mit *C* sitzt, so dass *C* und *D* sich sowohl einzeln wie gemeinschaftlich verschieben lassen. Das System *BCD* ist mit Quecksilber gefüllt.

Als Reduktionsrohr wird man an Stelle des hier gezeichneten, in eine Kapillare endigenden weit besser das mit „Becherhahn“ versehene wählen, wie es Fig. 48, S. 131, zeigt. Die Einstellung des Luftvolums erfolgt genau, wie es S. 132 beschrieben ist, und zwar für feuchtes Gas, wozu man also ein für allemal das Thermometer und Barometer beobachten muss. Wenn man kein Barometer zur Hand hat, kann man in folgender Weise den Apparat selbst zum Barometer machen. Man verschliesst den natürlich bis dahin noch offenen Becherhahn auf *C* für den Augenblick, treibt durch Heben von *D* alle Luft aus *B* aus, schliesst den Hahn *f*, senkt *D* etwa um 0,5 m, um sich zu überzeugen, dass durch *f* keine Luftblasen eindringen, senkt dann *D* noch

¹⁾ Man siehe über die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl nach Lunge und Marchlewski, Stahl und Eisen 1891, 666; 1893, 655 und 1894, 624; über diese und CO₂ aus wässrigen Lösungen Zeitschr. angew. Ch. 1891, 412.

um etwa 0,3 m tiefer, so dass das Quecksilber in *B* jetzt allerdings den Hahn verlassen muss, und misst nun den Vertikalabstand zwischen den Quecksilberoberflächen in *B* und *D*, welcher natürlich gleich dem augenblicklichen Barometerstande ist.

Zunächst prüft man nun den Apparat durch einen blinden Versuch auf seine Luftdichtheit. Man bringt in das Kölbchen *A* etwa 0,1 g feinsten Eisen- oder besser Aluminiumdraht, füllt *B* durch Heben von *D* bis zum Hahne *f*, stellt diesen so, dass *B* durch *e* und *d* mit *A* kommuniziert und bewirkt durch möglichst tiefes Senken von *D* eine Luftverdünnung in *A*. Die dabei nach *B* hinübergetretene Luft wird nach aussen entfernt, indem man den Schlüssel des Hahnes *h* herausnimmt und *D* wieder hebt, bis das Quecksilber nach *f* gestiegen ist. Dieses Absaugen von Luft aus *A* und Auspressen durch *f*, *g* und *h* wird noch zweimal wiederholt. Nun giesst man in den Becher *c* reine Salzsäure, vorher mit dem dreifachen Volum ausgekochten Wassers verdünnt, und lässt dann durch Öffnen von *c* so viel nach *A* fließen, bis dieses etwa zu einem Drittel gefüllt ist. Man erwärmt nun *A* ein wenig, am besten mit einer Spirituslampe, worauf sofort eine lebhaft Wasserstoffentwicklung eintritt, während deren man das Quecksilber in *D* immer niedriger als in *B* stehen lässt. Wenn sämtliches Metall in *A* gelöst und die Flüssigkeit darin klar geworden ist, lässt man durch *b* so viel Säure eintreten, dass die Flüssigkeit bis in die Kapillare *d* gelangt. Nun schliesst man *f*, stellt *D* in seiner eigenen Klammer so hoch, dass das Quecksilber in *C* auf 100 ccm kommt und bewegt nun *C* und *D* gemeinschaftlich mittels der Gabelkammer *l* so, dass die Niveaus in *B* und *C* auf eine Linie fallen, worauf man 10 Minuten stehen lässt. Inzwischen bläst man bei *i* Luft nach *E* ein, bis die Natronlauge in das äussere Ansatzrohr *m* des Hahnes *h* tritt, welchen man darauf abschliesst. Man liest jetzt das Volum in *B* ab, wobei das Niveau von *C* damit genau zusammenfallen muss, stellt den Hahn *h* so, dass *E* mit *g* kommuniziert, öffnet den Hahn *f*, drückt durch Heben von *D* das Gas aus *B* nach *E* herüber, saugt es durch Senken von *D* wieder nach *B* zurück und wiederholt dieses Spiel noch zweimal. Zuletzt lässt man die Lauge aus *E* genau bis an den Hahn *h* steigen, schliesst denselben, stellt das System *CD* wieder so, dass das Quecksilber in *C* auf 100 und zugleich auf demselben Niveau wie in *B* steht und liest den Stand von *B* wiederum ab. Wenn der Apparat dicht schliesst und die Zersetzungssäure frei von aufgelöster Kohlensäure war, so muss die neue Ablesung mit der früheren zusammenfallen.

Es ist zweckmässig, alle Kautschukröhren mit Ausnahme der Verbindung zwischen *d* und *e*, welche immer wieder gelöst werden muss, mit feinem Draht dicht auf den Glasröhren zu verschnüren.

Ein Kontrollversuch der beschriebenen Art ist in längeren Zeiträumen zu wiederholen.

Ausführung eines Versuches. Das Kölbchen *A* wird gereinigt und namentlich alle Säure herausgewaschen, ebenso auch aus dem hohlen Stopfen von *d*. Dann bringt man die abgewogene Substanz hinein und fügt dazu etwa 0,08 g feinsten Aluminiumdraht. (Am besten wägt man von dem vorrätigen Draht einmal 0,08 g aus, misst die betreffende Länge, schneidet eine grössere Anzahl gleich langer Stückchen ab, wickelt jedes derselben zu einem kleinen Bündel und benutzt immer ein solches für jede Bestimmung. Die Menge des Aluminiums soll hinreichen, um ein wenig über 100 ccm Wasserstoff zu entwickeln.) Man setzt den Stopfen auf, verbindet *d* mit *e* und evakuiert möglichst die Luft aus *A* in der unter No. 3 beschriebenen Weise (also durch 3 bis 4 maliges Absaugen mittels Senken von *D* und Ausstossen der nach *B* übergetretenen Luft durch Heben von *D* unter Oeffnung von *f*). Nun lässt man durch *b* einige ccm Säure nach *A* eintreten und erwärmt mit der Spirituslampe gelinde etwa 2 Minuten. Hierauf lässt man wieder etwas Säure eintreten, erwärmt nochmals 2 Minuten und wiederholt dies nochmals. Dabei wird die Kohlensäure freigemacht, zugleich aber durch das Aluminium eine gewisse Menge von Wasserstoff entbunden, und hierdurch sowie durch die Luftverdünnung alle in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure ausgetrieben. Während dessen muss *D* immer so gestellt sein, dass das Quecksilber darin immer tiefer als in *B* steht. Wenn die Gasentwicklung zu stürmisch wird, hört man mit dem Erwärmen auf. Wenn alles Aluminium gelöst und die Flüssigkeit klar geworden ist, lässt man durch *b* so viel Säure eintreten, bis sie nahe an den Hahn *f* kommt, schliesst *f* und wartet 10 Minuten zur Temperatúrausgleichung. Während dieser Zeit kann man *A* und *d* abnehmen, für einen neuen Versuch reinigen, Substanz für diesen abwägen u. s. f. Nun stellt man *C* und *D* wie oben bei dem blinden Versuche, also so, dass das Quecksilber in *C* auf 100 ccm und zugleich genau so hoch wie in *B* steht, liest den Stand von *B* ab, führt behufs Absorption der Kohlensäure das Gas dreimal nach *E* hin und zurück, ganz wie oben, lässt schliesslich die Lauge wieder bis *h* steigen, stellt *C* und *D* auf das neue Volum in *B* (*C* natürlich wieder zugleich auf 100) ein und liest ab. Bei grösseren Mengen von Kohlensäure wartet man auch diesmal einige Minuten zur Ausgleichung der Temperatur.

Wenn beim Erwärmen von *A* ein wenig Wasser nach *B* hinübergekommen ist, so kümmert man sich darum nicht, sondern liest in *B* vor und nach der Absorption der Kohlensäure immer bei den Quecksilberkuppen ab.

Der Unterschied der beiden Ablesungen vor und nach Behandlung

mit Natronlauge = n bedeutet die ccm von Kohlensäure, reducirt auf 0° und 760 mm oder $n \times 1,966$ mg CO₂ oder $n \times 4,454$ mg Ca CO₃. Wenn das angewendete Gewicht der Substanz = p ist, so enthält sie $\frac{n \times 0,1966}{p}$

Procent Kohlensäure oder $\frac{n \times 0,4454}{p}$ kohlensauen Kalk. Diese Rechnung kann man durch folgendes Verfahren ersparen.

Direkte Ablesung in Procenten. Um jede Rechnung zu ersparen, wägt man gleich passende Gewichtsmengen der zu prüfenden Substanz ab. Will man die Procente von Kohlensäure direkt ablesen, so wägt man ab:

bei an CO ₂ reichen Substanzen	0,1966 g; 1 ccm = 1 % CO ₂
- - - weniger reichen Substanzen . .	0,3932 g; 1 - = 0,5 % CO ₂
- - - armen Substanzen	1,966 g; 1 - = 0,1 % -

Will man gleich Procente von kohlensaurem Kalk ablesen, so wägt man ab:

bei reinem Kalkstein	0,1782 g; 1 ccm = 2,5 % Ca CO ₃
- kalkreichen Mergeln	0,2227 g; 1 - = 2,0 % -
- kalkarmen Mergeln	0,4454 g; 1 - = 1,0 % -
- sehr wenig Karbonate enthal-	
tenden Substanzen, Cementen etc. .	2,227 g; 1 - = 0,2 % -

Beispiel.

a) Kalkreicher Mergel:

Einwage: 0,2227 g. Erste Ablesung: 145,3 ccm; zweite Ablesung (nach Absorption der CO₂): 103,7; Unterschied: 41,6, multiplicirt mit 2, giebt 83,2 Proc. kohlensauen Kalk.

b) Portlandcement:

Einwage: 2,227 g. Erste Ablesung: 116,9; zweite Ablesung: 110,4; Unterschied = 6,5, multiplicirt mit 0,2, giebt 1,3 Proc. kohlensauen Kalk.

Oder aber: Einwage 1,966 g. Erste Ablesung: 116,1; zweite Ablesung: 110,4; Unterschied = 5,7, multiplicirt mit 0,1, giebt 0,57 Proc. Kohlensäure.

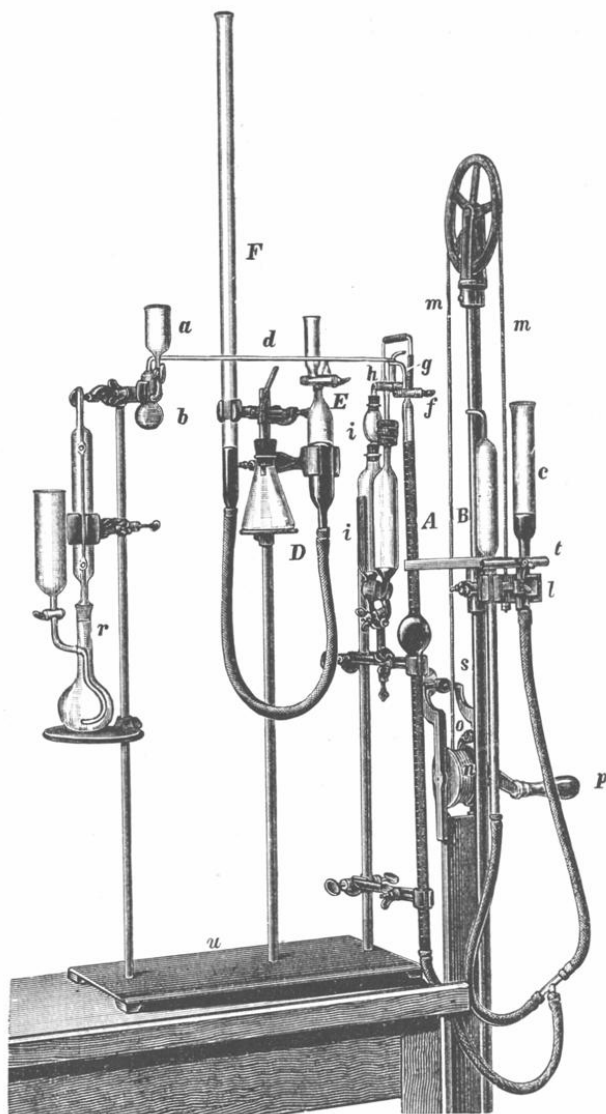
Der Apparat ist von C. Desaga, Heidelberg zu beziehen.

Universal-Gasvolumeter.

Ausserordentlich erleichtert wird die Handhabung des Apparates durch das schon S. 138 erwähnte mechanische Stativ. Wir zeigen dies (abgesehen von seinem Fusse) in der Fig. 55, welche das von Lunge

für alle hier in Betracht kommenden Arbeiten zusammengestellte Universal-Gasvolumeter darstellt. Die Theile *A* (Gasmessrohr), *B* (Re-

Fig. 55.



duktionsrohr), *C* (Niveaurohr) sind ohne Weiteres verständlich. *E* ist das Reaktions- oder Schüttelgefäß für Analyse von Salpeter, Dynamit etc.

(S. 136) mit seinem Niveauröhr *F*. *D* ein Anhängefläschchen (S. 128). Die Theile *a* bis *i* dienen für Kohlensäurebestimmung (S. 142) und haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 53, S. 143. Das mechanische Stativ gestattet eine grobe Einstellung der Gabelklammer *l* mittels des Stahldrahtseiles *m*, das sich auf einer Trommel *n*, versehen mit Spiralfurche und einer in ein Zahnrad eingreifenden Sperrklinke *o*, vermittelst der Kurbel *p* aufwickelt. Mit 5 bis 6 Drehungen der Kurbel bringt man die Klammer mühelos von der höchsten in die tiefste Stellung (z. B. zum Evakuiren). Beim Heben wirkt die Sperrklinke *o*, beim Senken wirft man diese mittels einer kleinen, in der Figur sichtbaren Handhabe zurück, wobei sie an einen Stift anschlägt. Die feine Einstellung der Klammer *l* wird durch die am Gestell der Seiltrommel befestigte Spannvorrichtung *s* bewirkt, indem das Drahtseil *m* durch eine Schraube mehr oder weniger von seiner natürlichen Stellung nach vorn gedrückt wird; man kann dadurch leicht auf $\frac{1}{10}$ eines Zehntel-cem einstellen.

Selbstverständlich kann man jede der beiden Röhren, das Reduktionsrohr *B* oder das Niveauröhr *C*, in der Gabelklammer *l* auf- und niederbewegen, was ja vor jedem Versuche zur genauen Einstellung erforderlich ist; eine sehr grosse Verschiebung ist selten nothwendig, da man das Reduktionsrohr in der Regel schon annähernd auf 100 cem eingestellt hält und mit dem Niveauröhr gemeinschaftlich auf- und niederbewegt.

Behufs der feinen Einstellung ist das in den Berl. Ber. 1891, 3948 beschriebene Einstellungslineal (S. 134) mit Wasserwage *t* in einem Vorsprunge der Klammer *l* eingesteckt, in dem es durch eine Stellschraube festgehalten wird; das Lineal reicht seitlich bis zu dem Gasmessrohre *A* hinüber.

Das Gasmessrohr *A* ist so beschaffen, dass es für jede Klasse von Operationen brauchbar ist. Es fasst im Ganzen 140 cem (150 cem wäre noch besser, giebt aber eine etwas unbequeme Länge); die Theilung geht oben von 0 bis 30 (in $\frac{1}{10}$ cem), dann kommt eine Kugel und unterhalb dieser wieder die Theilung von 100 bis 140 cem. Man kann also kleine Gasmengen im oberen und grössere im unteren Theile ablesen; die Menge der zu analysirenden Substanz wird sich stets so wählen lassen, dass das Gas nicht gerade zwischen 30 und 70 cem ausmacht. Durch diese Einrichtung erreicht man es, dass selbst grössere Gasmengen mit Genauigkeit gemessen werden können. Ganz unvermeidlich ist dies ja bei der S. 142 ff. beschriebenen Methode zur Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenstoff.

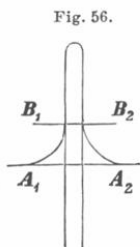
Das Gasmessrohr *A* ist zwar in seinen beiden Klammern beweglich, wird aber in der Regel nicht bewegt, da die Klammer *l* alles Nöthige besorgt.

Das mechanische Stativ mit allem Zubehör ist von C. Desaga in Heidelberg oder Albert Jöge in Zürich zu beziehen.

Aräometrie.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten spielt in der chemischen Industrie eine ausserordentlich grosse Rolle. Sie geschieht fast ausschliesslich durch Aräometer, neben denen das Pyknometer, die Westphal'sche Wage u. s. w. (die hier als bekannt vorausgesetzt werden) nur ausnahmsweise zur Anwendung kommen. Allerdings sollte jedes Fabrikslaboratorium mindestens einen dieser Apparate besitzen, um seine Aräometer kontroliren zu können, bei denen besonders da, wo in erster Linie auf Billigkeit gesehen wird, unglaublich viel geringe und ganz irreführende Waare vorkommt.

Genauer als die meisten anderen Kontrollmethoden ist es, wenn man die dazu bestimmten Flüssigkeiten in einem geprüften Literkolben abwägt, wozu die Wage allerdings eine Genauigkeit von mindestens 1 g, besser 0,1 g besitzen sollte, und alsdann das so bestimmte spezifische Gewicht mit den zu prüfenden Aräometern untersucht, unter Benutzung



der für deren Reduktion auf das spec. Gewicht vorhandenen Tabellen (s. u.). Selbstverständlich muss hierbei dieselbe Temperatur innegehalten werden, für die die Aräometer geaicht sind. Die Aräometer dürfen weder fettig oder sonst beschmutzt noch nass sein, ehe man sie einsenkt; sie müssen vorsichtig in die Flüssigkeit eingesenkt werden und die Ablesung muss von unten in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels, also bei $A_1 A_2$, Fig. 56, nicht bei $B_1 B_2$ geschehen.

H. Goeckel (Z. angew. Chm. 1898, 867) macht mit grossem Rechte darauf aufmerksam, dass man auf den Aräometern nicht nur die Temperatur angeben solle, bei der sie benutzt werden sollen, sondern auch diejenige des Wassers, welche als Volumeinheit zu Grunde gelegt ist, also $\frac{15^0}{15^0}$, oder $\frac{15^0}{4^0}$ oder $\frac{15^0}{0^0}$.

Aräometer, welche direkt die spezifischen Gewichte anzeigen, sind für „leichte“ Flüssigkeiten, d. h. solche unter dem spec. Gewicht 1,0, nicht selten in Gebrauch und verdienen es noch mehr zu sein gegenüber der Vielfältigkeit der Skalen nach Beaumé, Beck u. s. w. Oberhalb 1,0 werden sie in Fabriken so gut wie gar nicht angewendet. Es ist sehr zu bedauern, dass das Fleischer'sche Densimeter, dessen Zahlen immer Vielfache von 0,01 vorstellen und sich durch einfaches Vorsetzen von 1 in die wirklichen spezifischen Gewichte verwandeln, sich fast gar nicht in den praktischen Gebrauch eingeführt hat. 7°D. bedeutet ganz einfach 1,07; 25°D. = 1,25 u. s. w.

Die Densimeter-Grade sind etwas gross. Aus diesem Grunde hat man (lange vor Fleischer) in England das Twaddell-Aräometer eingeführt, dessen Grade die Hälfte der Bedeutung des Densimeters haben, also = 0,005 sind, mit Vorsetzung von 1. So ist also z. B. 7° Tw. = 1,035; 20° Tw. = 1,100; 100° Tw. = 1,500 u. s. w. Man braucht demnach gar keine Tabelle zur Vergleichung mit den wirklichen specifischen Gewichten, und es kann nie die geringste Unsicherheit darüber bestehen, was ein Grad Twaddell bedeutet. Es ist eigenthümlich, dass dieses ebenso rationelle wie praktische Aräometer, das gewöhnlich auf 6 Spindeln vertheilt wird, in dem sonst in Bezug auf Maasse und Gewichte so konservativen und unpraktischen Grossbritannien ausschliesslich herrscht, während die Nationen des europäischen Festlandes, die alle (ausser Russland) zum metrischen Maass und Gewicht übergegangen sind, trotz aller Bemühungen sich noch nicht dazu verstanden haben, ein rationelles Aräometer, sei es das Twaddell'sche oder das Densimeter, einzuführen. Am schlimmsten ist es in Amerika, wo man die unpraktischen englischen Maasse und Gewichte, aber nicht das Twaddell'sche, sondern das Baumé-Aräometer benutzt und wo man, wohl um einem fühlbaren Bedürfnisse abzuhelpen, in den letzten Jahren gar eine von allen anderen abweichende Baumé-Skala eingeführt hat!

In Deutschland, Frankreich und den anderen Industrieländern (ausser England) ist es im Verlaufe der letzten Generation ein wenig besser geworden, insofern heut alle übrigen Aräometer fast ganz aus dem Gebrauche verschwunden sind und dasjenige von Baumé allgemeine Herrschaft gewonnen hat. Das will aber noch nicht viel bedeuten, denn kein Mensch kann mit Bestimmtheit sagen, was die Baumé'schen Grade eigentlich bedeuten. Ursprünglich stellte man die Spindeln dadurch her, dass man den Punkt, bis zu dem sie in reinem Wasser einsinken, = 0° , denjenigen, bis zu dem sie in 10proc. Kochsalzlösung bei $17,5^{\circ}$ einsinken, = 10° setzte, den Zwischenraum in 10 gleiche Theile theilte und diese „Grade“ nach oben hin in gleicher Weise fortsetzte, so dass also der von jedem Grade eingenommene Höhenraum immer derselbe ist, während die specifischen Gewichte sich in ganz anderen Verhältnissen ändern. Schon dies führte zu Uebelständen, denn das benutzte Kochsalz war wohl selten rein und trocken, und das spec. Gewicht einer 10proc. Lösung daher ziemlich schwankend. Gerlach hat es für 14° R. = 1,07311 bestimmt und daraus (Dingl. Journ. 198, 315) eine Tabelle zur Vergleichung der Baumé'schen Grade mit den spec. Gewichten berechnet. Ob solche Aräometer nach Gerlach heut noch im Handel vorkommen, bleibe dahingestellt; schon ihre niederen Grade stimmen nicht genau mit den üblichen, und bei den höheren kommen ganz unerträgliche Unterschiede heraus. So müsste z. B. 66° B. nach

Gerlach das spec. Gewicht 1,8171 bedeuten, dem bei Schwefelsäure ein Gehalt von 89,5 % H_2SO_4 entsprechen würde, während der Käufer von 66grädiger Säure mindestens 93 % H_2SO_4 verlangt, und dem Verkäufer die Anwendung eines Gerlach'schen Aräometers geradezu als Betrug anrechnen würde!

Im Laufe der Zeit hatte sich die Praxis herausgebildet, die Spindeln an dem Punkte, wo sie bei 14° R. in „englischer“ Schwefelsäure (d. h. einer solchen von 93—95 % H_2SO_4) einsanken, mit 66° zu bezeichnen und den Raum zwischen diesem Punkte und 0° in 66 gleiche Theile zu theilen. Aber was sollte man unter „englischer Schwefelsäure“ verstehen? Mit reiner Säure hat man gewiss nie gearbeitet; schon der Umstand, dass 66° B. meist = 1,842 gesetzt wird, erweist dies, denn reine Schwefelsäure kann dieses Gewicht nie erreichen, auch nicht am Punkte ihrer grössten Dichte (98½ Proc. H_2SO_4). Dazu kam noch die Unsicherheit über den Procentgehalt. Alle möglichen Arten von Baumé-Aräometern fanden sich im Handel vor, und grosse Streitigkeiten entstanden daraus. Dieser Unsicherheit suchte man in Frankreich vor etwa 25 Jahren durch die Konstruktion eines „rationellen“ Baumé-Aräometers abzuhelpen, dessen Grade nach einer an sich ganz richtigen physikalischen Betrachtung abgestuft waren, nämlich der folgenden:

Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0°, in der Flüssigkeit D vom Vol.-Gewicht d bis n° einsinkt, so haben beide verdrängte Flüssigkeitsvolumina je das Gewicht G des Aräometers. Also:

Gewicht des vom Aräometer verdrängten Wasservolumens = G,
 Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d G,
 Gewicht des durch n Skalentheile verdrängten Wassers = n,
 Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d n.

Um d n unterscheiden sich die Gewichte d G und G, also

$$d G - G = n d; \text{ folglich: } d = \frac{G}{G - n} \text{ und } G = \frac{n d}{d - 1}.$$

Wenn nach J. Kolb der Punkt, bis zu welchem das Aräometer in Schwefelsäure vom Vol.-Gewicht 1,842 bei 15° einsinkt, mit 66 bezeichnet wird, so erhält man für G die Zahl 144,3; man hat also

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}$$

Aus den Zahlen für das Vol.-Gew. einer 10proc. Kochsalzlösung (v) leiten sich folgende Formeln ab:

	v	Flüssigkeit schwerer als Wasser	Flüssigkeit leichter als Wasser
bei 12,5° . . .	1,073596	$d = \frac{145,88}{145,88 - n}$	$d = \frac{145,88}{135,88 + n}$
bei 15°	1,073350	$d = \frac{146,3}{146,3 - n}$	$d = \frac{146,3}{136,3 + n}$
bei 17,5° . . .	1,073110	$d = \frac{146,78}{146,78 - n}$	$d = \frac{146,78}{136,78 + n}$

Das Kolb'sche Aräometer basirt auf einem ungenauen Volumgewicht für reine Schwefelsäure, nämlich 1,842, kommt aber doch dem Usus der Praxis namentlich für die höheren Grade weit mehr entgegen als das auf der 10proc. Kochsalzlösung basirende (gewöhnlich das „Gerlach'sche“ genannt). Allerdings ist es nicht einmal in Kolb's eigenem Vaterlande, Frankreich, irgend allgemein angenommen; weit allgemeiner (namentlich wohl auch durch die Befürwortung und Benutzung von Seiten des Referenten) in Deutschland. Daneben finden sich aber noch zwei andere ganz ebenso „rationelle“ Baumé-Aräometer, nämlich das holländische, dessen Formel ist: $d = \frac{144}{144 - n}$, und das noch weiter davon abweichende, von den amerikanischen Fabrikanten vereinbarte nach der Formel: $d = 145 - \frac{145}{d}$.

Dass unter diesen Umständen das deutsche Reichs-Aichungsamt keine Baumé-Aräometer aichen will, ist sehr erklärlich. Im Folgenden seien die drei wichtigsten Baumé-Skalen mit den betreffenden spec. Gewichten zusammengestellt, die amerikanische nach Chem. Trade Journal 2, 183 (S. 154).

Von anderen Aräometern seien noch folgende angeführt:

Bei Cartier's Aräometer entspricht der Punkt 21 dem 22. Baumé'schen Grade auf dem Instrument für Flüssigkeiten leichter als Wasser. Von diesem Punkte auf- und abwärts gelten aber 16° Baumé gleich 15° Cartier.

Beck bezeichnet an seinem Aräometer den Punkt mit 0, bis zu welchem es in reinem Wasser, mit 30 denjenigen, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 Vol.-Gew. einsinkt. Dreissigstel dieser Länge werden als Grade von 0 auf- und abwärts aufgetragen.

Baumé's Aräometer für leichtere Flüssigkeiten als Wasser wird so hergestellt, dass der Punkt, bis zu welchem die Spindel in eine Lösung von 1 Th. Kochsalz in 9 Th. Wasser einsinkt, mit 0, derjenige,

Vergleichung verschiedener Baumé-Aräometer
für schwere Flüssigkeiten mit dem Volumgewichte.

Grade	Rationelles Aräometer	Baumé'sches Aräometer	Amerikani- sches Aräometer	Grade	Rationelles Aräometer	Baumé'sches Aräometer	Amerikani- sches Aräometer
	$d = \frac{144.3}{144.3 - n}$	nach Gerlach			$d = \frac{144.3}{144.3 - n}$	nach Gerlach	
1	1·007	1·0068	1·005	34	1·308	1·3015	1·309
2	1·014	1·0138	1·011	35	1·320	1·3131	1·317
3	1·022	1·0208	1·023	36	1·332	1·3250	1·334
4	1·029	1·0280	1·029	37	1·345	1·3370	1·342
5	1·037	1·0353	1·036	38	1·357	1·3494	1·359
6	1·045	1·0426	1·043	39	1·370	1·3619	1·368
7	1·052	1·0501	1·050	40	1·383	1·3746	1·386
8	1·060	1·0576	1·057	41	1·397	1·3876	1·395
9	1·067	1·0653	1·064	42	1·410	1·4009	1·413
10	1·075	1·0731	1·071	43	1·424	1·4134	1·422
11	1·083	1·0810	1·086	44	1·438	1·4281	1·441
12	1·091	1·0890	1·093	45	1·453	1·4421	1·451
13	1·100	1·0972	1·100	46	1·468	1·4564	1·470
14	1·108	1·1054	1·107	47	1·483	1·4710	1·480
15	1·116	1·1138	1·114	48	1·498	1·4860	1·500
16	1·125	1·1224	1·122	49	1·514	1·5012	1·510
17	1·134	1·1310	1·136	50	1·530	1·5167	1·531
18	1·142	1·1398	1·143	51	1·540	1·5325	1·541
19	1·152	1·1487	1·150	52	1·563	1·5487	1·561
20	1·162	1·1578	1·158	53	1·580	1·5652	1·573
21	1·171	1·1670	1·172	54	1·597	1·5820	1·594
22	1·180	1·1763	1·179	55	1·615	1·5993	1·616
23	1·190	1·1858	1·186	56	1·634	1·6169	1·627
24	1·200	1·1955	1·201	57	1·652	1·6349	1·650
25	1·210	1·2053	1·208	58	1·671	1·6533	1·661
26	1·220	1·2153	1·216	59	1·691	1·6721	1·683
27	1·231	1·2254	1·231	60	1·711	1·6914	1·705
28	1·241	1·2357	1·238	61	1·732	1·7111	1·727
29	1·252	1·2462	1·254	62	1·753	1·7313	1·747
30	1·263	1·2569	1·262	63	1·774	1·7520	1·767
31	1·274	1·2677	1·269	64	1·796	1·7731	1·793
32	1·285	1·2788	1·285	65	1·819	1·7948	1·814
33	1·297	1·2901	1·293	66	1·842	1·8171	1·835

bei welchem dieselbe sich in reinem Wasser einstellt, mit 10 bezeichnet wird. Die so gewonnenen Grade werden nach oben und unten hin fortgesetzt.

Folgende Tabelle giebt eine Vergleichung der Grade für leichte Flüssigkeiten bei der Temperatur 12,5° C.

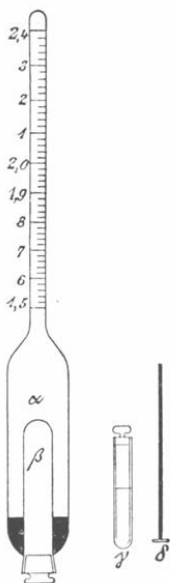
Grade Baumé, Cartier u. Beck	Baumé	Cartier	Beck	Grade Baumé, Cartier u. Beck	Baumé	Cartier	Beck
	Vol.-Gew.	Vol.-Gew.	Vol.-Gew.		Vol.-Gew.	Vol.-Gew.	Vol.-Gew.
0	—	—	1·0000	36	0·8488	0·8439	0·8252
1	—	—	0·9941	37	0·8439	0·8387	0·8212
2	—	—	0·9883	38	0·8391	0·8336	0·8173
3	—	—	0·9826	39	0·8343	0·8286	0·8133
4	—	—	0·9770	40	0·8295	—	0·8095
5	—	—	0·9714	41	0·8249	—	0·8061
6	—	—	0·9659	42	0·8202	—	0·8018
7	—	—	0·9604	43	0·8156	—	0·7981
8	—	—	0·9550	44	0·8111	—	0·7944
9	—	—	0·9497	45	0·8066	—	0·7907
10	1·0000	—	0·9444	46	0·8022	—	0·7871
11	0·9932	1·0000	0·9392	47	0·7978	—	0·7834
12	0·9865	0·9922	0·9340	48	0·7935	—	0·7799
13	0·9799	0·9846	0·9289	49	0·7892	—	0·7763
14	0·9733	0·9764	0·9239	50	0·7849	—	0·7727
15	0·9669	0·9695	0·9189	51	0·7807	—	0·7692
16	0·9605	0·9627	0·9139	52	0·7766	—	0·7658
17	0·9542	0·9560	0·9090	53	0·7725	—	0·7623
18	0·9480	0·9493	0·9042	54	0·7684	—	0·7589
19	0·9420	0·9427	0·8994	55	0·7643	—	0·7556
20	0·9359	0·9363	0·8947	56	0·7604	—	0·7522
21	0·9299	0·9299	0·8900	57	0·7565	—	0·7489
22	0·9241	0·9237	0·8854	58	0·7526	—	0·7456
23	0·9183	0·9175	0·8808	59	0·7487	—	0·7423
24	0·9125	0·9114	0·8762	60	0·7449	—	0·7391
25	0·9068	0·9054	0·8717	61	—	—	0·7359
26	0·9012	0·8994	0·8673	62	—	—	0·7328
27	0·8957	0·8935	0·8629	63	—	—	0·7296
28	0·8902	0·8877	0·8585	64	—	—	0·7265
29	0·8848	0·8820	0·8542	65	—	—	0·7234
30	0·8795	0·8763	0·8500	66	—	—	0·7203
31	0·8742	0·8707	0·8457	67	—	—	0·7173
32	0·8690	0·8652	0·8415	68	—	—	0·7142
33	0·8639	0·8598	0·8374	69	—	—	0·7112
34	0·8588	0·8545	0·8333	70	—	—	0·7083
35	0·8538	0·8491	0·8292				

NB. Wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an einer gelösten Substanz durch Bestimmung des Volumgewichts ermittelt werden soll, so ist vor allem die Bedingung zu erfüllen, dass die Art der Bestandtheile bekannt

ist und nicht fremde auf das Volumgewicht einwirkende Stoffe darin enthalten sind. Es muss also erforderlichenfalls eine qualitative chemische Prüfung vorausgehen.

In grösseren Fabriken wird es sich entschieden lohnen, die Aräometer für den Betrieb durch Vergleichung mit Normal-Aräometern zu kontrolliren, die die wirklichen spec. Gewichte zeigen und aus einer zuverlässigen Quelle stammen. Damit irgend welche Genauigkeit erreicht wird, muss man die spec. Gewichte auf eine ganze Reihe von Spindeln bis 19) vertheilen. Gustav Müller in Ilmenau hat durch seine „Differential-Aräometer“ die Spindeln für 0,700 bis 1,842 auf zwei reducirt, statt der sonst angewendeten 19 Spindeln, was durch Anbringung von 8 kleinen gläsernen Gewichten geschieht, wodurch der Werth der Spindelgrade in bestimmter Weise verändert wird.

Fig. 57.



Der Erfinder des Differentialärometers, P. Fuchs, beschreibt es in Zsch. angew. Ch. 1898, 505. Die Differentialärometer haben ausser der gewöhnlichen Kammer für Quecksilberbelastung ein diese durchsetzendes, oben zugeschmolzenes, unten mit sicher eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Rohr, durch welches die verschiedenen, numerirten Glaskörperchen eingeführt werden können. Dadurch wird die Masse des Aräometers, aber nicht sein Volum verändert; vermittels einer Tafel werden dann die Ablesungen auf das wirkliche spec. Gewicht reducirt und so mit zwei Instrumenten die Arbeit von 19 Spindeln geleistet. Weiterhin (eb. S. 622) beschreibt Fuchs auch die Anwendung desselben Princip als „Aräometer“ zur Bestimmung des spec. Gewichtes pulverförmiger Körper, wie Cement, Thon, Quarzmehl, wobei man viel schneller als mit gewöhnlichen Pyknometern und viel sicherer als mit den „Volumenometern“ arbeiten kann¹⁾. Anstatt in die zweite Ballastkammer β die oben erwähnten Zusatzmassen zu bringen, schiebt man in dieselbe ein starkwandiges, unten geschlossenes Glasrohr γ, das in der Mitte eine feine, die Peripherie umfassende Marke besitzt und oben mit Schliffstopfen versehen ist. Der durch die Marke begrenzte Raum beträgt 2 ccm. Die Substanz wird mittels eines kleinen Stößels δ eingebracht, bestehend aus einem mit Platte versehenen Metallstäbchen.

¹⁾ Von diesen sei dasjenige von Schumann (Zsch. anal. Ch. 23, 1887), Michaëlis, Thörner erwähnt.

Man schüttet das Pulver unter Aufklopfen mit Benutzung des Stöpsels δ in das Gläschen γ , verschliesst dieses, führt es in die Kammer β ein, die man gleichfalls verschliesst und taucht das Instrument in einen mit Wasser von 15^0 gefüllten Cylinder (einige Grade darüber oder darunter schaden nichts). Man liest dann am Wasserspiegel direkt das spec. Gewicht des eingeführten Pulvers ab. Die Bestimmung erfordert etwa 5 Minuten und die Resultate sind bis auf die dritte Decimale ablesbar. Die Fehler überschreiten bei richtigem Auffüllen nicht $0,004^1$).

Ebenfalls mit dem Namen: „Aräo - Pyknometer“ bezeichnet Aug. Eichhorn in Dresden ein Instrument zur Bestimmung des spec. Gewichtes kleiner Mengen von Flüssigkeiten (D. R. P. 49683). Es ist ein Aräometer, welches zwischen seinem Belastungskörper und der Spindel eine mit Glasstöpsel versehene Hohlkugel trägt, die 10 cm fasst und mit der zu wägenden Flüssigkeit vollständig gefüllt wird. Wenn man nun das Instrument in einen mit destillirtem Wasser von $17,5^0$ C. gefüllten Cylinder taucht, so kann man das spec. Gewicht direkt an der Skala ablesen.

In vielen Industrien sind schon längst specielle Aräometer im Gebrauche gewesen, wie Alkoholometer, Saccharimeter, Acetometer u. s. w., die z. Th. sogar amtlich geaicht werden. Weniger im Gebrauche sind analoge Instrumente für die aräometrische Untersuchung von Mineralsäuren, Alkalien und Salzen. Neuerdings werden auch solche, nach den zuverlässigsten Tabellen mit besonderer Sorgfalt angefertigt, von Gustav Müller in Ilmenau in den Handel gebracht (Chem. Zg. 1898, 104). Ausführliche Temperatur-Korrektions tafeln für diese Aräometer (für Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak) giebt P. Fuchs (Zsch. f. angew. Ch. 1898, 745); weitere Tabellen für eine grössere Zahl von Flüssigkeiten und Lösungen derselbe (eb. S. 909).

Der internationale Kongress für angewandte Chemie zu Paris hat nach dem Jahresb. f. chem. Technol. 1896, 1167 folgende Bestimmungen für Aräometer aufgestellt:

1. Die Skalen enthalten entweder die spec. Gewichte oder Grade nach Baumé, Brix, Balling etc. Die Beziehung dieser Grade auf die spec. Gewichte wird durch eine internationale Kommission festgesetzt.
2. Für Flüssigkeiten von verschiedenen kapillaren Eigenschaften sind thunlichst gesonderte und demgemäss bezeichnete Aräometer zu verwenden; wenn nicht, sind entsprechende Korrekturen vorzunehmen.
3. Die Ablesung soll in der Regel an der Schnittlinie des Flüssigkeitsspiegels mit dem Aräometer stattfinden, ohne Berücksichtigung des

¹) Da bei den Differentialaräometern der kleinste Fehler in der Ablesung oder im Gewichte des Einsatzkörpers ganz grosse Fehler in der Bestimmung zur Folge hat, so dürfen sie vom Käufer jedenfalls nicht ohne Kontrolle gebraucht werden, was der Verf. aus Erfahrung als höchst nothwendig erklären muss.

dort entstehenden Meniskus (vgl. S. 150, Fig. 56). In undurchsichtigen Flüssigkeiten, wo dies nicht angeht, sollen die Ablesungen eines nicht unter gleichen Bedingungen justirten Aräometers auf eine dem wirklichen Flüssigkeitsstande entsprechende Ablesung reducirt werden.

4. Die Aräometer sollen mit einem Celsius-Thermometer versehen sein, dessen Skala den Eispunkt enthalten muss.

5. Um festzustellen, dass die im Innern des Instrumentes befindliche Skala ihre Lage nicht ändert, soll an einem Ende des Stengels eine Strichmarke so angebracht werden, dass sie sich mit dem Grenzstrich der Skala deckt.

6. Die Gesamtfehler eines Aräometers sollen nicht mehr als den Betrag des kleinsten Theilabschnittes der Skala ausmachen.

Zug- und Druckmessung.

(Manometer und Anemometer.)

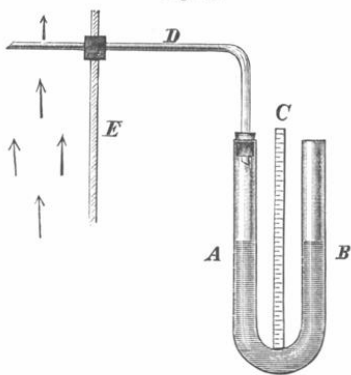
Die Aufgabe, in einem Gasstrome den Druck zu messen, unter welchem derselbe steht, wird in der Technik sehr häufig gestellt. Wir beschäftigen uns hier nicht mit der Messung hoher Drucke (oder Minderdrucke), die in die Maschinenbaulehre gehört, sondern nur mit derjenigen kleiner Druckdifferenzen, wie sie bei Kaminen, Gasgeneratoren,

in Schwefelsäurekammern und bei anderen technischen Operationen häufig vorkommen. Oft lässt sich eine solche Operation nur durch ständige Messungen dieser Art rationell führen. Entweder begnügt man sich mit der Beobachtung der am Instrumente auftretenden Unterschiede im Druck, oder man gründet darauf eine Berechnung der Geschwindigkeit des Gasstromes und der in einer bestimmten Zeit durch das System hindurchgehenden Gasmengen.

Instrumente, welche einfach statische Druckunterschiede zwischen

zwei benachbarten Räumen, gewöhnlich zwischen dem Innern eines Apparates und der atmosphärischen Luft, messen, nennt man Manometer. Wenn sie dynamische Unterschiede messen, also die Gasgeschwindigkeit direkt angeben, so nennt man sie Anemometer. Von letzteren betrachten wir nur diejenigen, welche auf das Manometerprincip basirt sind, und überlassen die Theorie des Gegenstandes den Lehrbüchern der Physik und Mechanik.

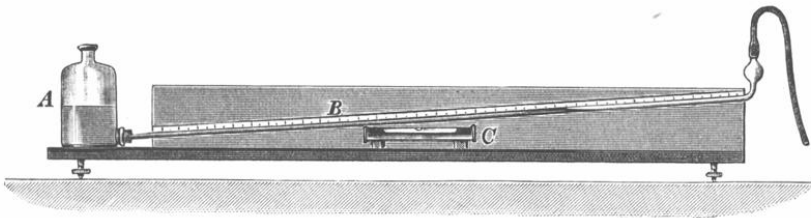
Fig. 58.



Die einfachsten und für manche Zwecke schon hinreichenden Manometer für kleine Druckunterschiede sind gläserne U-Röhren, Fig. 58, mit Messstab *C*, deren einer Schenkel *A* durch das Rohr *D*, welches die Wand *E* durchbricht, in das Innere des jenseits herrschenden Gasstromes hineinragt, während *B* nach der äusseren Luft hin offen ist. Wenn der Druck auf der linken Seite stärker ist als auf der rechten, so wird die Flüssigkeit in *B* höher stehen, im umgekehrten Falle diejenige in *A*.

Manometer mit senkrechter Röhre, wie das in Fig. 58 gezeichnete, sind zu wenig empfindlich für Zugmessungen, da z. B. einer Wasserdruckhöhe von 0,1 mm schon eine Zuggeschwindigkeit von 1,23 m per Sekunde entspricht. Das einfachste Mittel, um die Messungen so kleiner Druckunterschiede genauer zu machen, ist das von Péclet angewendete Manometer mit geneigter Seitenröhre, Fig. 59. Es besteht aus einem weiten Gefäss *A*, an das sich ein schwach geneigtes Seitenrohr *B* mit einer ihm parallel laufenden Skala anschliesst. Das zur Befestigung

Fig. 59.



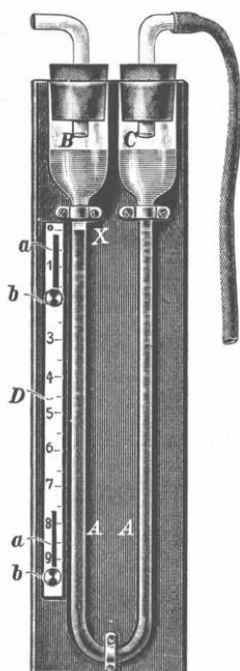
beider dienende Brett ist auf einem mit Stellschrauben versehenen horizontalen Brette befestigt und die Wasserwaage *C* dient zur genauen Einstellung ins Niveau, worauf der Winkel, den *B* mit der Horizontale macht, leicht zu bestimmen ist. Die Flüssigkeit (Wasser oder wegen der viel geringeren Reibung besser Alkohol) nimmt in *B* einen sehr langen Meniscus an, dessen Krümmung bei einem Rohrdurchmesser von 2—3 mm sich senkrecht zur oberen Wölbung des Rohres stellt, so dass man sehr leicht ablesen kann. Bei einer Neigung des Rohres von $\frac{1}{25}$ zeigt jedes mm an der geneigten Röhre eine Druckdifferenz von 25 mm Höhe in *A* an. Da man an der Skala leicht $\frac{1}{2}$ mm ablesen kann, so kann man leicht Drucke von nur 0,02 mm messen.

Man wendet viel lieber Alkohol an, weil dieser weit schneller als Wasser zu seiner ursprünglichen Lage zurückkehrt. Natürlich muss man die Drucke entsprechend dem spec. Gewichte des Alkohols korrigiren. Bei Alkohol von 0,800 spec. Gew. z. B. entspricht 1 mm nur 0,8 mm Wasserdruck.

Vor jeder Ablesung muss man durch Neigen des Instrumentes das Innere des Rohres *B* oberhalb der Flüssigkeit befeuchten.

Da die Reduktion der Ablesungen auf Vertikaldruck durch die Neigung von *B* nur dann mit der Wirklichkeit übereinstimmt, wenn die Röhre *B* eine absolut gerade innere obere Wölbung hat, was bei Glasröhren selten zutrifft, so ist es vorzuziehen, das Gefäß *B* so zu wählen, dass man seinen inneren Durchmesser genau messen kann, und die Skala

Fig. 60.



auf *B* empirisch zu graduiren, indem man mittels einer Pipette hintereinander bestimmte gleiche Mengen Flüssigkeit einsiesst und die Stellung in *B* notirt. Da man leicht berechnen kann, um welche Höhe die Flüssigkeit in *A* bei jeder Pipettenfüllung gestiegen ist, so ergibt sich die Multiplikation dieser Grösse auf der Skala von *B* durch die Beobachtungen.

Es kommt viel darauf an, an welcher Stelle des Gaskanals das diesen mit dem Manometer verbundene Rohr steht, und in welchem Winkel zur Gasrichtung. Der statische Druck wird nur dann richtig abgelesen werden, wenn die Mündung des Verbindungsrohres senkrecht auf der Richtung des Gasstromes steht (wie in Fig. 58). Der Druck ist aber ein verschiedener an verschiedenen Stellen des Querschnittes der Gasleitung.

Auf anderem Wege sucht denselben Zweck einer genaueren Ablesung der Drucke das Differential - Manometer zu erreichen. Eine Form desselben ist der Seger'sche Zug- und Druckmesser, Fig. 60 (zu haben bei der Redaktion der Thonindustriezeitung, Berlin).

Eine aus einem kalibrierten Glasrohr gebildete communicirende Röhre *A* läuft an ihren oberen Enden in zwei gleichweite grössere Glasröhren *B* und *C* aus. Die communicirende Röhre *B A C* ist auf einem Brett befestigt, welches ausserdem eine mit dem einen Schenkel parallel liegende, durch Schlitze *a a* und Stellschrauben *b b* verstellbare Skala *D* trägt. Die communicirende Röhre ist mit zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten von nahezu gleichem specifischen Gewicht derart gefüllt, dass die Berührungsstelle *x* derselben in der Nähe des Nullpunktes der Skala liegt.

Als Flüssigkeiten zur Füllung können beispielsweise verwendet werden: Wasser und Anilinöl oder Solaröl und verdünnter Weingeist,

von denen je eine Flüssigkeit am besten gefärbt wird. Der Apparat wird in der Nähe der Beobachtungsstelle an die Wand gehängt und bei Messung eines Ueberdruckes über die Atmosphäre der mit einem Pfropfen und Glasrohr versehene Schenkel *B*, bei Messung eines Niederdruckes aber der Schenkel *C* durch Kautschuk-, Glas- oder Metallröhren in Verbindung mit dem Raum gebraucht, in welchem die Druckdifferenz beobachtet werden soll. Der andere Schenkel communicirt mit der Atmosphäre.

Ist der Apparat senkrecht angebracht und die Skala durch Verschieben in ihren Schlitten so gestellt, dass ihr Nullpunkt auf die Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten fällt, und wird der eine Schenkel mit einem Feuerzuge, einer Gas- oder Windleitung u. s. w. in Verbindung gebracht, so wird eine geringe Niveauverschiebung der Flüssigkeiten in den beiden weiteren Gefässen *B* und *C* herbeigeführt. Die Niveauverschiebung wird in vergrössertem Maassstabe markirt durch eine Verschiebung der Berührungsstelle der beiden sich nicht mischenden Flüssigkeiten in der engen Röhre *A* und zwar im Verhältniss der Querschnitte des weiteren Gefässes und der engeren Röhre.

Es sei beispielsweise das Querschnittsverhältniss der Röhre *A* und der Gefässe *B* und *C* wie 1:20; dann wird eine Senkung des Flüssigkeitsspiegels in *B* um 1 mm eine Verschiebung des Punktes *x* um 20 mm herbeiführen, so dass sehr geringe Niveaudifferenzen deutlich sichtbar gemacht werden können.

Die Theilung der am Apparate angebrachten Skala ist entweder für relative Vergleiche eine empirische, oder aber für genauere Messungen auf Wasserdruck in Millimetern bezogen. Der Abstand der Theilstriche berechnet sich in letzterem Falle aus den Querschnittsverhältnissen der Röhre *A* und der Gefässe *B* und *C* und den specifischen Gewichten der zur Füllung benutzten Flüssigkeiten.

Der Apparat ist um so empfindlicher und genauer, je grösser das Verhältniss des Querschnitts der oberen Gefässe zu dem der engeren communicirenden Röhre ist, und je weniger die specifischen Gewichte der zur Füllung verwendeten Flüssigkeiten von einander abweichen.

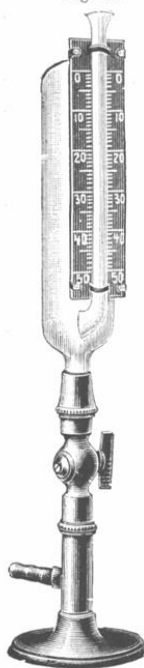
Ganz auf demselben Princip beruht das Differentialmanometer von König (zu beziehen von Dr. H. Geissler's Nachfolger Fr. Müller in Bonn); nur sind hier die beiden Rohrschenkel concentrisch in einander angeordnet, was die Füllung ein wenig erschwert, aber die Ablesungen um so genauer macht.

Auf einem anderen Princip beruht der Gasmesser von Langen, modificirt von Lux (J. f. Gasb. 1890, 217; 1891, 288), nämlich darauf, dass bei communicirenden Röhren von ungleichem Querschnitte bei einer Störung des Gleichgewichtes durch einseitigen Druck die Fall- bzw.

Steighöhen sich umgekehrt verhalten wie die Querschnitte. Bei grossen Differenzen in den Querschnitten kann man die Aenderung in dem weiten Rohre ausser Betracht lassen und die Druckhöhe nur in dem engen Rohre messen. Fr. Lux in Ludwigshafen liefert 5 Abänderungen für niedere und höhere Drucke und für Zug. Das Instrument (Fig. 61) ist sehr bequem, aber für ganz feine Druckunterschiede nicht berechnet.

Aus dem vom Manometer angezeigten Drucke kann man auch die Geschwindigkeit des Gasstromes berechnen. Nach Péclet (Ser, Physique industrielle I, 249) ist die Formel für die Geschwindigkeit eines Gasstroms bei schwachen Ueberdrucken E :

Fig. 61.



$$V = 396 \varphi \sqrt{\frac{E}{E+B} \frac{1+at}{\delta}},$$

wo E die Wasserdruckhöhe im Manometer, B gleich der dem Barometerstand b entsprechenden Wasserhöhe (also 13,59 b), t die Temperatur und δ die Dichte des Gases ist. Der Werth φ ändert sich nach der Form der Ausströmungsöffnung.

Beispielsweise ist für atmosphärische Luft bei 0° und einem Barometerstand von 760 mm (also $B = 10,334$ m) die Geschwindigkeit V bei folgenden Werthen von E (in Metern):

E	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001 m
V	117,61	38,763	12,283	3,895	1,232	0,38952 m

Also bringt $\frac{1}{100}$ mm Ueberdruck schon eine Geschwindigkeit von fast 0,4 m per Sekunde hervor.

Für Löcher in dünnen Wänden ist $\varphi = 0,65$, für cylindrische Ausströmungsöffnungen $= 0,83$, für konvergierende konische Oeffnungen je nach dem Winkel 0,83 bis 0,65, für sich erst ein wenig kontrahierende, dann nach aussen erweiternde konische Oeffnungen bei den folgenden Winkeln α (Fig. 62):

Werth von α	0°	1°	3°	5°	7°	9°	20°	30°	50°
- - φ	1,00	1,24	1,70	2,25	2,45	1,95	1,30	1,18	1,05

Das Maximum liegt also bei 7° und ist 4mal so gross wie die Ausströmungsgeschwindigkeit aus einer Oeffnung in einer dünnen Wand.

Für den uns am meisten interessirenden Fall, wo wir mittels eines Manometers, das sich durch ein cylindrisches Verbindungsrohr in das Innere eines Gasstromes mit einer zu dessen Richtung senkrecht stehen-

den Mündung fortsetzt, können wir $\varphi = 1$ setzen, d. h. die oben in m ausgedrückten Geschwindigkeiten direkt annehmen. Immerhin ist zu beachten, dass die Geschwindigkeit an verschiedenen Stellen des Gaskanal-Querschnittes seine ungleiche ist, und wir durch mehrfache Aenderung der Stellung des Rohres D (Fig. 58, S. 158), d. h. Hinein- und Hinausschieben desselben, einen mittleren Werth zu ermitteln suchen müssen, wenn wir die Menge der bewegten Gasmasse durch Multiplikation aus der Geschwindigkeit in dem Querschnitt des Gaskanals ermitteln wollen.

Das dynamische Princip der Druckdifferenzmessung wird nach Péclet in der Art ausgeübt, dass man beide Schenkel des Manometers mit dem Gasstrom in Berührung bringt, aber die Mündung des eines

Fig. 62.

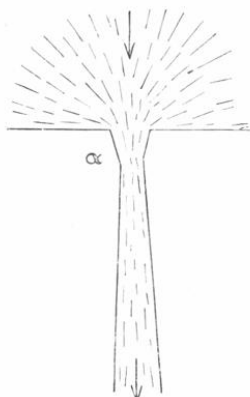
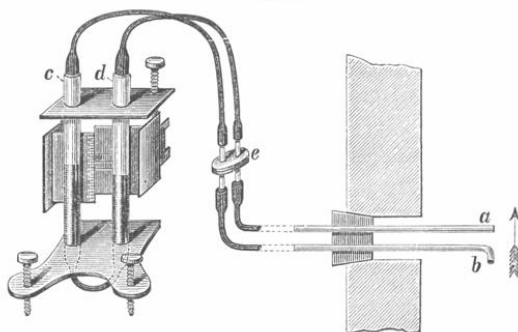


Fig. 63.



Verbindungsrohres senkrecht zur Zugrichtung, die andere durch eine Umbiegung parallel in derselben Richtung gehen lässt. Man misst also hier nicht den Unterschied des Druckes gegenüber dem der atmosphärischen Luft, sondern denjenigen zwischen dem statischen und dynamischen Drucke innerhalb des Gasstromes selbst, was eine sehr feine Messung ergibt und zur direkten Ermittlung der Geschwindigkeit des Gasstromes dienen kann. Für diesen Zweck hat Fletcher ein Instrument konstruirt, das von Lunge verbessert und vereinfacht worden ist (Fig. 63)¹⁾. Vermittels eines Korkes sind zwei Glas- oder Messingröhren a und b luftdicht in ein entsprechendes Loch des Kanales oder Schornsteines, in welchem man die Geschwindigkeit des Gasstromes messen will, eingeführt, so dass ihre Enden um ein geringes weniger als ein Sechstel des Durchmesser des Kanales von dessen innerer Wandung abzustehen kommen.

¹⁾ Zu haben bei Mechaniker J. G. Meyer, Zürich.

Das gerade endende Rohr *a* muss möglichst senkrecht zur Zugrichtung stehen; das Rohr *b* muss so stehen, dass der Gasstrom in dessen gekrümmtes Ende gerade hineinbläst. Diese Röhren communiciren mittels Kautschukschläuchen mit dem U-Rohre *c d*, welches halb mit Aether gefüllt ist. Der Luftstrom bewirkt in *a* eine Luftverdünnung durch Ansaugen, in *b* eine Verdichtung durch Hineinblasen; folglich steigt der Aether in *c* und sinkt in *d*. Die Niveau-Differenz der Aethersäulen in *c* und *d* wird mittels einer Millimeter-Skala und eines Nonius gemessen. Wenn man das Umschaltungsstück *e* um 180° dreht, kommt *a* in Kommunikation mit *d* und *c* mit *b*; jetzt soll eine Niveau-Differenz in entgegengesetzter Richtung, aber genau gleich der zuerst beobachteten, entstehen, was zur Kontrolle der Beobachtung dient.

Die nebenstehenden Tabellen dienen zur Berechnung der Zuggeschwindigkeit aus den am Anemometer gemachten Ablesungen (S. 165).

Wärmemessung.

Dieser Gegenstand kann im vorliegenden Handbuche nur kurz behandelt werden. Ausführlicheres darüber möge man in den Lehrbüchern der Physik nachsehen; auch sei dafür empfohlen F. Fischer's Chemische Technologie der Brennstoffe (1880—1897) und der Abschnitt „Pyrometrische Bestimmungen“ in Post's Chemisch-technische Analyse I, 57 ff.¹⁾ Man vgl. auch in diesem Bande den Abschnitt „Thon“.

Wir können für unseren Zweck die Wärmemessung eintheilen in Thermometrie und Pyrometrie. Die erstere umfasst Temperaturen, die noch mit dem Quecksilberthermometer gemessen werden können, die letztere die darüber liegenden. In neuester Zeit kann der Technik auch die Aufgabe gestellt werden, so niedrige Temperaturen zu messen, dass das Quecksilber- oder Weingeistthermometer dafür ausgeschlossen ist.

Für thermometrische Zwecke bedient man sich in der Technik so gut wie ausschliesslich der Quecksilberthermometer, seltener der nur für niedrigere Temperaturen (bis ca. 50°) brauchbaren und dabei nicht genauen Weingeistthermometer. Mit gewöhnlichen Quecksilberthermometern kann man höchstens bis 300° arbeiten, da in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers (360°) die ohnehin unvermeidliche Veränderung des Glasgefäßes zu stark wird. Doch kann man vermittels Füllung des oberen Raumes mit Stickstoff, namentlich wenn dies unter Druck geschieht, und durch Auswahl passender Glassorten Quecksilber-

¹⁾ Dieser Abschnitt ist von Weinhold geschrieben, dessen Name, wie der aller übrigen Mitarbeiter jenes Werkes, nur auf dem beim Binden wegfallenden Umschlage als Verfasser desselben genannt ist.

I. Tabelle zur Reduktion der am Aether-Anemometer beobachteten
Niveau-Differenzen auf Zuggeschwindigkeit.

Die Spalte a enthält die beobachtete Niveau-Differenz in mm. b die Zuggeschwindigkeit in Metern, bei einer Schornsteintemperatur von 15° (reducirt aus der in Lunge's Soda-Industrie I., 316 ff., in englischem Maass gegebenen Tabelle).

a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
mm	m	mm	m	mm	m	mm	m	mm	m	mm	m
0.1	0.575	1.4	2.040	2.7	2.833	5.0	3.855	10.0	5.452	19.0	7.515
0.2	0.771	1.5	2.111	2.8	2.885	5.2	3.931	10.5	5.586	20.0	7.710
0.3	0.944	1.6	2.181	2.9	2.935	5.4	4.006	11.0	5.718	21	7.900
0.4	1.090	1.7	2.248	3.0	2.986	5.6	4.080	11.5	5.846	22	8.086
0.5	1.205	1.8	2.313	3.2	3.077	5.8	4.152	12.0	5.972	23	8.268
0.6	1.341	1.9	2.376	3.4	3.179	6.0	4.223	12.5	6.095	24	8.446
0.7	1.442	2.0	2.438	3.6	3.271	6.5	4.395	13.0	6.216	25	8.620
0.8	1.560	2.1	2.498	3.8	3.361	7.0	4.561	13.5	6.334	30	9.443
0.9	1.636	2.2	2.557	4.0	3.448	7.5	4.721	14.0	6.450	35	10.199
1.0	1.724	2.3	2.615	4.2	3.569	8.0	4.876	15.0	6.677	40	10.903
1.1	1.808	2.4	2.671	4.4	3.616	8.5	5.026	16.0	6.896	45	11.565
1.2	1.889	2.5	2.726	4.6	3.698	9.0	5.172	17.0	7.108	50	12.190
1.3	1.966	2.6	2.779	4.8	3.777	9.5	5.314	18.0	7.314		

II. Tabelle zur Korrektur der bei verschiedenen Temperaturen
gemachten Beobachtungen der Zuggeschwindigkeit.

In der Spalte a ist die im Schornstein herrschende Temperatur, in b die Zahl angegeben, mit welcher man die in der Spalte b der Tabelle I. gefundene Zahl multipliciren muss, um die wirkliche Geschwindigkeit des Gaststroms zu ermitteln.

a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
t° C.		t° C.		t° C.		t° C.		t° C.		t° C.	
-10	1.046	18	0.995	42	0.956	66	0.922	140	0.835	260	0.735
- 5	1.036	20	0.991	44	0.953	68	0.919	150	0.825	270	0.728
0	1.027	22	0.988	46	0.950	70	0.916	160	0.815	280	0.721
2	1.022	24	0.985	48	0.947	75	0.912	170	0.806	290	0.715
4	1.020	26	0.981	50	0.944	80	0.903	180	0.797	300	0.709
6	1.016	28	0.978	52	0.941	85	0.899	190	0.788	320	0.697
8	1.012	30	0.975	54	0.938	90	0.890	200	0.780	340	0.685
10	1.009	32	0.972	56	0.935	95	0.884	210	0.772	360	0.676
12	1.005	34	0.968	58	0.933	100	0.878	220	0.764	400	0.654
14	1.003	36	0.965	60	0.930	110	0.867	230	0.756	450	0.631
15	1.000	38	0.962	62	0.927	120	0.856	240	0.749	500	0.603
16	0.998	40	0.959	64	0.924	130	0.845	250	0.742		

thermometer herstellen, die man sogar bis 550° brauchen kann, die jedoch wegen ihres hohen Preises und ihrer Zerbrechlichkeit in Fabriken wenig in Gebrauch sind. Uebrigens kann man sehr lange Thermometer in aufrechter Stellung, bei denen die hohe Quecksilbersäule entsprechenden Druck ausübt, bis 360° und darüber benutzen.

Die Herstellung der Thermometer wird hier nicht beschrieben, da sie von den Chemikern doch immer käuflich bezogen werden. Auch die Prüfung derselben nach physikalischen Methoden wird in technischen Laboratorien kaum vorgenommen; man kann sich damit begnügen, ein oder mehrere im physikalischen Reichsinstitut geprüfte Thermometer anzuschaffen und die für den praktischen Gebrauch bestimmten Instrumente damit zu vergleichen. Bei Thermometern, die längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt waren, ist dies allerdings sehr nöthig. Auch auf Korrekturen für den nicht erwärmten Theil der Skala lässt man sich in Fabriken meist nicht ein, weshalb auch dieser Gegenstand den oben genannten Quellen überlassen bleibt.

Für technische Zwecke muss man häufig besondere Formen von Thermometern herstellen lassen, namentlich solche, bei denen das Gefäss von dem die Skala tragenden Theile ziemlich weit entfernt ist; auch gebogene Röhren u. dgl. müssen öfters angewendet werden. Das Gefäss und die Röhre müssen öfters gegen mechanische Beschädigungen oder Springen durch plötzliche Erhitzung durch Umhüllung geschützt werden. Wenn dies durch ein durchbrochenes Metallrohr u. dgl. geschehen kann, so wird das Thermometer in Flüssigkeiten immer noch die Temperatur annähernd richtig angeben; wenn man aber ein nicht durchbrochenes Schutzrohr anwenden muss, so wird die angezeigte Temperatur immer zu niedrig sein, selbst wenn man, wie dies immer geschehen sollte, den leeren Raum des Schutzrohres mit Quecksilber, Kupferspänen u. dgl. anfüllt. Umwicklung des in den erwärmten Raum hineinragenden Theiles mit Asbestschnur gewährt einigen mechanischen Schutz, macht aber das Thermometer viel weniger empfindlich.

Weinhold macht die sehr zweckmässige Empfehlung, in zweifelhaften Fällen sich durch Einführung eines Stückchens Blei an den Ort, wo das Thermometergefäss zu stehen kommen soll, davon zu überzeugen, dass die Temperatur nicht zu hoch für ein Quecksilberthermometer ist; d. h. unter dem bei 323° liegenden Schmelzpunkt des Bleies. Das eingeführte Stück Blei darf auch nach längerer Zeit noch keine Erweichung an den Rändern zeigen.

Weinhold empfiehlt ferner in Fällen, wo man nicht jeden Augenblick eine Ablesung vornehmen oder kleine rasch verlaufende Schwankungen beobachten muss, die Anwendung eines Hilfskörpers, Fig. 64, aus Gusseisen oder Kupfer mit schräg eingebohrter Höhlung h und durchbohrtem Knopf k , den man an einem durch den Knopf gesteckten Draht durch eine passende Oeffnung in den betreffenden Zugkanal u. dgl. einführt, nachdem man die Höhlung h zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt hat. Man lässt ihn 10—15 Minuten an dem betreffenden Orte, zieht ihn rasch heraus und senkt sofort ein vorher nahe auf die richtige

Temperatur angewärmtes kleines Thermometer in die Höhlung *h*. Die Ablesung geschieht, sobald das Thermometer auf seinen höchsten Punkt gestiegen ist und wieder zu fallen beginnt.

Vorrichtungen zur selbstthätigen Meldung der Temperatur (in Trockenräumen u. dgl.) nach einer entfernten Stelle, die immer auf elektrischer Leitung beruhen, beschreibt Fischer a. a. O. S. 25 ff, 316 und 602.

Ein Registrirthermometer, das an einem entfernten Orte wirken kann, ist z. B. das von Hallensleben, D.R.P. 73911 (bei Fischer Seite 603).

Für die Pyrometrie sind hauptsächlich folgende Verfahren in praktischem Gebrauche:

1. Bis höchstens 550° kann man nach S. 165 noch Quecksilberthermometer verwenden, welche besonders lang, unter Druck mit Stickstoff gefüllt sind u. dgl.

Analog sind die statt des Quecksilbers mit einer leichtflüssigen Legirung von Kalium und Natrium gefüllten Thermometer, die aber recht theuer und dabei sehr zerbrechlich sind.

2. Die Ausdehnung fester Körper wird namentlich in Form von Metall-Pyrometern benutzt (ausf. bei Fischer S. 4 und 312). Eines der am meisten, namentlich in England, verwendeten und bis 900° brauchbaren ist dasjenige von Gauntlett und Desbordes (von Schäffer und Budenberg, Magdeburg, zu beziehen), bei dem der Unterschied in der Ausdehnung eines schmiedeeisernen und eines kupfernen Rohres beobachtet wird. Häufig benutzt man eine Kombination von Graphit (der als nicht durch Wärme ausdehnbar angesehen wird) und Metall, wie bei dem in Deutschland wohl (früher) am meisten verbreiteten Graphitpyrometer von Steinle & Hartung, das bis 1200° graduirt ist.

Da die Längenausdehnung der Metalle sich bei öfterer und längerer Erhitzung ändert, so ist kein einziges der auf diesem Princip beruhenden Pyrometer zuverlässig und sie müssen jedenfalls öfters mit einem Normalinstrument verglichen werden.

3. Die Ausdehnung von Dämpfen und der dadurch entstehende Druck wird benutzt in dem Thalpotasimeter von Klinghammer, ein enges, unten geschlossenes, oben S-förmig gebogenes Rohr, dessen kurzer Schenkel völlig, der lange zu $\frac{2}{3}$ mit einer entsprechenden Flüssigkeit gefüllt ist, deren Dampfdruck am Manometer gemessen wird und dadurch die Temperatur anzeigt. Für Temperaturen von -65 bis +12,5° dient als Füllung flüssige Kohlensäure, für -10 bis +100° Schwefligsäure-

Fig. 64.



anhydrid, für $+35$ bis 120° wasserfreier Aether, für 100 — 226° destillirtes Wasser, für 216 — 360° hochsiedende Petroleumöle, für 357 — 780° Quecksilber.

4. Luftpyrometer, d. h. solche, bei denen der durch Ausdehnung der Luft entstehende Druck gemessen wird, giebt es in grosser Zahl (vgl. Fischer S. 32, 318, 596). Die von den Physikern gebrauchten Instrumente sind viel zu subtil für technische Zwecke; aber auch für solche sind specielle Luftpyrometer konstruirt worden, von denen diejenigen von Wiske (D. R. P. 9681), F. Fischer (Zsch. f. angew. Chem. 1890, 591), Knöfler (D. R. P. 40081 und 43603) und Heisch und Folkard (J. Soc. Chem. Ind. 1886, 634; Fischer a. a. O. S. 597) erwähnt sein mögen.

Eine eigene Art von Luftpyrometern sind diejenigen, bei denen der Druckunterschied zwischen gewöhnlicher und erhitzter Luft gemessen wird, wie in dem Instrument von Wiske (D. R. P. 10065) und dem ziemlich verbreiteten von Wiborgh (D. R. P. 43958; Verbesserung desselben beschrieben in „Stahl und Eisen“ 1891, 915; bei Fischer a. a. O. S. 598). Das letztere ist mit einer Korrektur für Barometer- und Thermometerstand versehen und giebt recht genaue Anzeigen, bedarf aber für jede Beobachtung einer besonderen, wenn auch sehr einfachen Manipulation, so dass es nicht zu kontinuierlichen Ablesungen geeignet ist.

Ebenfalls zu den Luftpyrometern gehörig ist dasjenige von Victor Meyer und Riddle (Berl. Ber. 1893, 2449 u. 3100; 1894, 3129), bei dem die Luft aus einem erhitzten Platingefäss durch Salzsäuregas verdrängt und nach dessen Absorption gemessen wird.

5. Temperaturbestimmungen durch Beobachtung des Schmelzens von Metalllegirungen wurden zuerst von Prinsep 1828 gemacht und von vielen Anderen wiederholt (vgl. Fischer a. a. O. S. 41, 323). Auch sind specielle dafür geeignete Apparate konstruirt worden. Für höhere Temperaturen benutzt man, ausser reinem Silber und Gold, Legirungen dieser beiden Metalle mit einander und mit Platin in verschiedenen Verhältnissen, deren Schmelzpunkt u. A. durch Erhard und Schertel (Fischer a. a. O. S. 43) und Holborn und Wien (ebend. S. 607), Violle u. A. bestimmt worden sind. Es wird hier von genaueren Angaben darüber abgesehen, da der Techniker sich die für diese (oft sehr bequeme) Methode dienenden Legirungen nie selbst darstellen, sondern sie von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. beziehen wird.

6. Die Veränderung von Thonkörpern durch Schwinden wird in dem ältesten Pyrometer, demjenigen von Wedgwood, benutzt, welches aber völlig unbrauchbar selbst für ganz rohe Messungen ist.

Ganz anders steht es mit den von Seger 1886 (Fischer's Jahresb.

1886, 545; 1887, 30) eingeführten Normalkegeln, kleinen Tetraëdern aus ganz bestimmten Thonmischungen, deren Schmelzen zur Temperaturmessung benutzt wird. Diese Methode ist von Cramer und Hecht (ebend. 1892, 640; 1895, 747; Fischer's Brennstoffe S. 604) noch erweitert worden und gehört heut zu den in der Technik (in erster Linie der Keramik, aber auch sonst) am allermeisten angewendeten. Man kann diese Normalkegel in 58 Nummern, welche Temperaturen von 590°—1850° umfassen, von der Königlichen Porzellanmanufaktur in Berlin oder dem Laboratorium für Thonindustrie, Kruppstrasse 6, beziehen.

Diese Kegel sind mit eingeprägten Nummern versehen und man setzt einige derselben, entsprechend den zu erwartenden Temperaturen, in bestimmter Reihenfolge auf einer Chamotteplatte an eine Stelle des Ofens, die man von aussen beobachten kann. Man überzeugt sich dann, bis zu welcher Nummer die Kegel im Ofen schmelzen; als Endpunkt dabei gilt es, wenn die wegen ihrer dünnen Form immer zuerst erweichende Spitze, die sich nach einer Seite krümmt, so weit niedergegangen ist, dass sie die Unterlage berührt. Der Schmelzpunkt des letzten Kegels, welcher noch diese Erscheinung zeigt, wird als die Temperatur bezeichnend angenommen.

Hecht giebt (Thonindustrie-Ztg. 1896, No. 18) für jede Kegelnummer die chemische Zusammensetzung und die für ihren Schmelzpunkt durch Vergleichung mit dem Le Chatelier'schen elektrischen Pyrometer geschätzte Temperatur. Da der Techniker so oft darauf Rücksicht zu nehmen hat, so folge hier die Angabe der den Seger'schen Kegeln entsprechenden Temperaturen.

Kegel- Nummer	Temperatur	Kegel- Nummer	Temperatur	Kegel- Nummer	Temperatur	Kegel- Nummer	Temperatur	Kegel- Nummer	Temperatur
022	590	010	950	3	1190	15	1430	27	1670
021	620	09	970	4	1210	16	1450	28	1690
020	650	08	990	5	1230	17	1470	29	1710
019	680	07	1010	6	1250	18	1490	30	1730
018	710	06	1030	7	1270	19	1510	31	1750
017	740	05	1050	8	1290	20	1530	32	1770
016	770	04	1070	9	1310	21	1550	33	1790
015	800	03	1090	10	1330	22	1570	34	1810
014	830	02	1110	11	1350	23	1590	35	1830
013	860	01	1130	12	1370	24	1610	36	1850
012	890	1	1150	13	1390	25	1630		
011	920	2	1170	14	1410	26	1650		

Zum Niederschmelzen von Kegel 26 sind die höchsten, bisher in technischen Ofenanlagen (abgesehen von elektrischen Oefen) nur vereinzelt erreichten Temperaturen erforderlich; zu gleicher Zeit entspricht dieser Kegel dem Schmelzpunkt derjenigen Thone, die man als die niedrigst schmelzenden „feuerfesten“ Materialien ansehen kann. Die bis zur Platinschmelzhitze hinaufreichenden Kegel 27—36 dienen namentlich zur Bestimmung der Feuerfestigkeit von Thonen etc.

7. Optische Erscheinungen sind mehrfach zur Pyrometrie benutzt worden (Fischer a. a. O. S. 45, 324, 607), in roherer Weise durch Beobachtung der Glühfarbe und Vergleichung mit einem Normalglase oder genauer mit Zuhilfenahme des Spektroskops oder Polarisokopes. In Frankreich wird in der That die „lunette pyrométrique“ von Le Chatelier nicht selten benutzt, aber an irgend welche Genauigkeit wie Zuverlässigkeit ist dabei nicht zu denken. Vgl. besonders Fischer S. 608 ff.

8. Akustische Erscheinungen. Das Thermophon von Warren und Wipper (Fischer's Jahresb. 1896, 1164) benutzt den Umstand, dass man bei der Wheatstone'schen Brücke den Punkt, wo die Widerstände gleich werden, durch ein Telephon erkennen kann, also ganz wie beim Siemens'schen Pyrometer (s. u.).

Ganz anderer Art ist das Thermophon von Wiborgh (D. R. P. 84034, 1895). Er stellt Patronen her, bestehend aus einem explosiven Körper mit einer feuerfesten, schlechtleitenden Umhüllung. Je nach der Explosionstemperatur des Körpers, der Dicke der Hülle und der äusseren Temperatur wird die Explosion früher oder später eintreten, und man kann daher die Höhe der äusseren Temperatur durch Beobachtung der Zeit ermitteln, welche zwischen dem Einsetzen der Patrone und dem Explosionsknall verstreicht, wofür den Patronen (zu beziehen von Dr. H. Geissler's Nachfolger in Bonn) eine empirisch ermittelte Skala beigegeben ist.

9. Vertheilung der Wärme auf ein grösseres Volum von Gas oder Wasser, wodurch man zu einer Messung vermittels des Quecksilberthermometers gelangt (vgl. Fischer a. a. O. S. 52, 327).

Wir führen von den zahlreichen hierher gehörigen Pyrometern, die für Gase bestimmt sind, nur dasjenige von Bradbury (Fischer S. 55) an, das die Temperatur des heissen Gebläsewindes dadurch zur Messung bringt, dass es den Wind mit dem neunfachen Volum Luft mischt, die Temperatur des Gemisches mit dem Thermometer bestimmt und sie dann mit 10 multiplicirt, was jedenfalls nur annähernd richtig ist.

Viel wichtiger sind die Methoden, bei denen die von einem der Heizquelle ausgesetzten festen Körper aufgenommene Wärme dadurch bestimmt wird, dass man diesen in eine grössere Menge Wasser taucht

und dessen Temperaturerhöhung misst: kalorimetrische Pyrometer. Diese Methode kann bei richtiger Ausführung, aber nur bei solcher, so gute Resultate geben, dass man sie früher zur Kontrolle aller anderen Pyrometer angewendet hat. Sie ist bei Fischer S. 57 ff. u. 620 und bei Weinhold a. a. O. S. 68 ff. ausführlich beschrieben, was hier unterbleiben soll, da man neuerdings durch das Le Chatelier'sche elektrische Pyrometer eine weit bequemere und doch auch noch sicherere Kontrolle erreicht, und der Gebrauch der pyrometrischen Methode dadurch sehr zurückgetreten ist. Immerhin muss das Princip derselben etwas näher erörtert werden.

Man führt ein Cylinderchen von Eisen, Kupfer oder (am besten) Platin in einem passenden Gefässe in den Ofen ein, lässt ihn so lange darin, bis man annehmen kann, dass seine Temperatur dieselbe wie diejenige des Ofens geworden ist, nimmt ihn schnellstmöglich heraus und lässt ihn in eine bestimmte Menge Wasser fallen, dessen Temperaturerhöhung nun mit den bei kalorimetrischen Untersuchungen erforderlichen Vorsichtsmaassregeln gemessen wird. Zur Berechnung der Temperatur dient dann folgende Formel:

$$T = t' + \frac{p'(t' - t)}{pc},$$

bei der bedeuten, T die gesuchte Temperatur des heissen Körpers, t' die Endtemperatur des Kalorimeters, t die Anfangstemperatur desselben, p' das „Wassergewicht“ des Kalorimeters, p das Gewicht des Metallcylinders, c dessen spezifische Wärme bei der Temperatur T. Für die Grösse c giebt es besondere Formeln, auch bei Fischer und Weinhold Tabellen, welche die Rechnung vereinfachen.

Beide Autoren beschreiben auch die von ihnen angewendeten Apparate, von denen es auch noch anderweitige Formen giebt, die zuweilen zur Ersparung der Rechnung für eine ganz bestimmte Wassermenge und darauf passende, dem Thermometer beigefügte Skalen eingerichtet sind, an denen man die Temperatur T direkt ablesen kann. Solche Instrumente, z. B. das von Siemens Brothers, können freilich zu Irrthümern von Hunderten von Graden führen und nur für ganz rohe Bestimmungen dienen; für genauere Bestimmungen muss man sich bescheiden, die oben erwähnten eigentlichen Kalorimeter anzuwenden und jede Beobachtung nach den Formeln und Tabellen auszurechnen.

10. Elektrische Pyrometer. Diese theilen sich in zwei Klassen: solche, welche den mit der Temperatur wachsenden Leitungswiderstand eines Metalles, und solche, welche die thermoelektrischen Eigenschaften einer Kette zweier Metalle zur Wärmemessung benutzen.

Zur ersten Klasse gehört das Pyrometer von C. W. Siemens in

London (Fischer S. 47), welches längere Zeit für ein durchaus zuverlässiges Normalinstrument galt, indessen diesen Anspruch hat aufgeben müssen. Er verwendet Platindraht von ganz besonderer Reinheit, der schraubenförmig um einen mit einer entsprechenden Rinne versehenen Thoncylinder gelegt ist, der in einem starken, unten geschlossenen schmiedeeisernen Rohre liegt, in dem er durch Asbestumwicklung isolirt ist. Das eine Ende dieses 0,4 mm dicken Platindrahtes ist an einen dickeren Draht, das andere an zwei ebensolche Drähte aus Platin angelöthet; diese drei dickeren Drähte sind durch dünne Thonröhren und isolirt in demselben Eisenrohre geführt, dessen hinterer Theil den Thoncylinder mit der dünnen Drahtspirale enthält; aber nur dieser hintere, nicht der die dicken Drähte enthaltende vordere Theil liegt im Ofen. Die dicken Platindrähte setzen sich dann in Kupferdrähte fort, die zu einem „Differentialvoltameter“ führen, welches mit einer mässig starken galvanischen Batterie in Verbindung steht. Der Strom der letzteren theilt sich in zwei Zweige, von denen jeder durch eines der Voltameter, der eine ausserdem durch einen bekannten Widerstand, der andere durch den zu messenden Widerstand geht. Da die Stromstärken in den beiden Zweigen den Widerständen umgekehrt und die in den Voltametern entwickelten Knallgasmengen den Stromstärken direkt proportional sind, so giebt das Verhältniss der in den beiden Voltametern entwickelten Knallgasmengen das umgekehrte Verhältniss der Widerstände, und aus diesem berechnet sich auf Grund der von Siemens ermittelten Daten für die Aenderung des Widerstandes durch die Temperatur der in der Hitzequelle liegenden Platinspirale die Temperatur selbst; denn der eine Strom geht durch diesen erhitzten Draht, der andere aber durch den anderen Zweig direkt ohne Erhitzung zurück.

Der hohe Preis des Siemens-Pyrometers (ca. 500 M.) ist in vielen Fällen keinesfalls abschreckend gewesen, namentlich da, wo es nur zur Kontrolle billigerer Instrumente dienen sollte. Aber diese Methode hat sich nach zwei Richtungen hin als unzureichend herausgestellt. Die eine derselben, nämlich die Ungenauigkeit der Messung durch die in den Voltametern entwickelten Knallgasmengen, liess sich durch die an und für sich viel näher liegende Anwendung der Wheatstone'schen Brücke vermeiden, worauf sich mehrere Abänderungen durch andere Erfinder (vgl. Fischer S. 326 u. 613) beziehen; von diesen neueren Instrumenten dürfte dasjenige von Hartmann und Braun (D. R. P. 56633) wohl das zweckmässigste sein. Aber der andere Uebelstand des Widerstands-Pyrometers ist ein principiell nicht zu beseitigender, nämlich der, dass man keinesweges ganz sicher ist, dass der Widerstand des Platindrahtes nach längerer Erhitzung genau derselbe für gleiche Temperaturen bleibt; für ganz hohe Temperaturen ist auch die Isolirung ungenügend und

schliesslich gestattet die bedeutende Länge der Widerstandsrolle nur die Messung der mittleren Temperatur eines grösseren Raumes, nicht diejenige einer begrenzten Stelle (Holborn und Wien, Wiedemann's Ann. 1892, 47), alles Uebelstände, denen das thermoelektrische Pyrometer seiner Natur nach nicht ausgesetzt ist.

Die Thermoelektricität ist, wie begreiflich, schon früher zur Messung auch von höheren Temperaturen herbeigezogen worden (vgl. Fischer a. a. O. S. 46), aber die früheren Versuche in dieser Richtung gaben ganz unbrauchbare Resultate. Endgiltig gelöst wurde diese Aufgabe erst 1891 durch Le Chatelier (Compt. rend. 114, 470; Fischer's Jahresb. 1891, 106; Fischer's Brennstoffe S. 616), der uns ein wirklich zuverlässiges und dabei ausserordentlich handliches Instrument zur Messung sehr hoher Ofentemperaturen, ebenso wie zu der der neuerdings erreichten extremen niedrigen Temperaturen geschaffen hat. In Deutschland wird dieses Pyrometer in bequemerer Form von W. C. Heraeus (Hanau) und Keiser & Schmidt (Berlin) gemeinschaftlich hergestellt und von der Physikalischen Reichsanstalt geächtet, so dass man sich auf diese Instrumente vollkommen verlassen kann. Sie sind zwar auch nicht ganz billig (300 M.), aber dies fällt namentlich dann weniger ins Gewicht, wo man mehrere Thermoelemente, für verschiedene Oefen, mit einem und demselben Galvanometer verbindet.

Das Le Chatelier-Pyrometer (Fig. 65 u. 66) besitzt als eigentlich aktiven Theil eine thermoelektrische Kette, gebildet aus einem 0,6 mm starken, 1,5 m langen Draht *a* aus reinem Platin, verbunden mit einem gleich starken und langen Draht *b*, bestehend aus einer Legirung von 90 Platin und 10 Rhodium. Die Verbindungsstelle, deren Temperatur die Stromstärke bestimmt, darf nicht durch ein fremdartiges Loth hergestellt sein; Le Chatelier verbindet die beiden Drähte durch Zusammendrehen, Heraeus (gewiss sicherer!) durch direktes Zusammenschmelzen. Die beiden Drähte sind in der aus Fig. 66 ersichtlichen Weise durch 1 m lange Porzellanröhren *c*, *d* isolirt¹⁾ und diese durch das Eisenrohr *ee* nach aussen hin geschützt. Aussen setzen sich die Drähte in eine Platinleitung fest, die zu einem Galvanometer nach d'Arsonval, *B* (Fig. 65) führt, dessen Zeiger auf zwei Skalen spielt. Die eine derselben zeigt die elektromotorische Kraft in Volt an, die andere die entsprechenden Temperaturen, wie sie in der Physikal. Reichsanstalt durch Vergleichung mit dem Luftthermometer ermittelt worden sind; man kann also die Angaben des Instrumentes mittels der ersteren

¹⁾ In reducirendem Feuer entsteht eine Platinkohlenverbindung, welche die elektromotorische Kraft verändert; die Porzellanröhren, von denen das äussere glasirt ist, verhindern diese Wirkung der Feuergase.

Fig. 65.

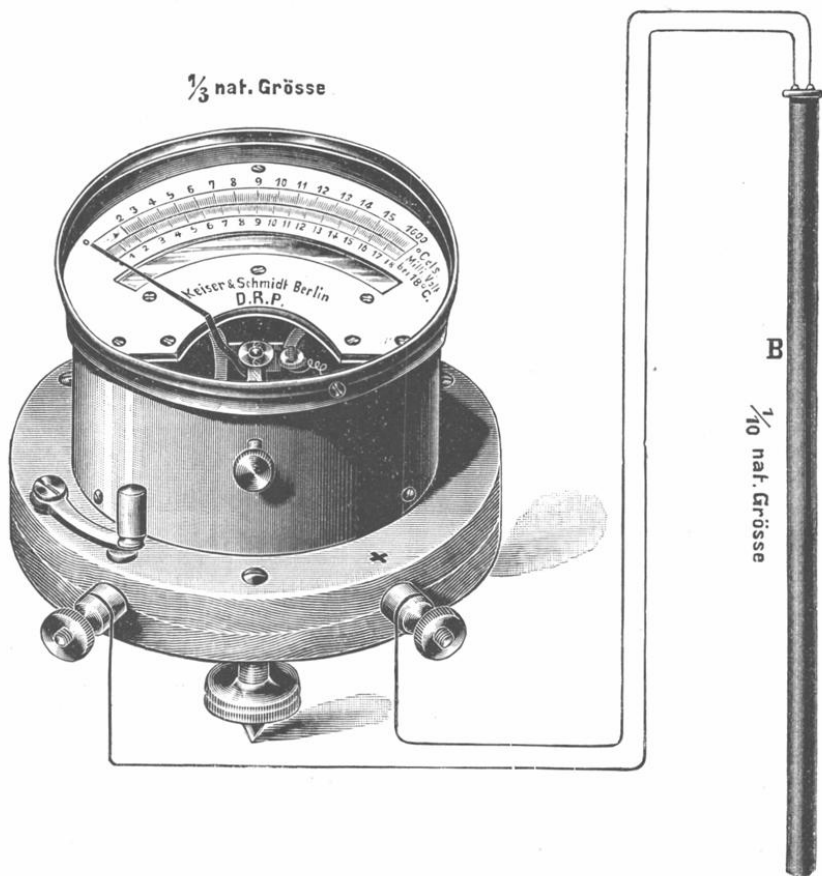
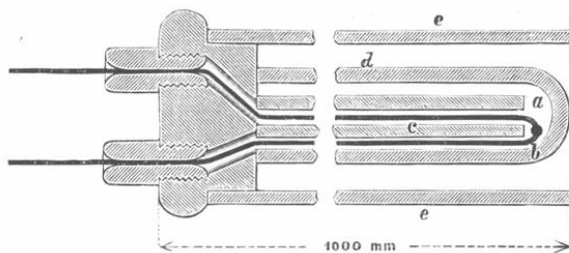


Fig. 66.

Schnitt der nat. Grösse von B.



Skala leicht durch Vergleichung mit einem Clark'schen Normalelemente kontrolliren.

Statt der in Fig. 66 gezeigten Form des Porzellan- und Eisenrohres, die sich für grössere Oefen eignet, kann man leicht andere Formen herstellen, die für Tiegel, Röhren und andere Laboratoriumsapparate geeignet sind. Es ist grade ein sehr grosser Vorzug dieses Instrumentes, dass es ganz ebenso gut im Kleinen wie im Grossen verwendbar ist, da eben nur die Verbindungsstelle der beiden Drähte *a* und *b* der Hitzequelle ausgesetzt zu werden braucht.

Man kann das Galvanometer an einem beliebigen Orte, also z. B. im Zimmer des Betriebsleiters, aufstellen, jedenfalls aber an einem vor Erschütterungen sicheren Orte, z. B. auf einer Wandkonsole. Bei grösserer Entfernung von dem Thermoelemente, wenn der äussere Widerstand der Leitung ein Ohm wesentlich überschreitet, muss dies bei der Aichung berücksichtigt werden. Die Verbindungsstellen der Elementdrähte mit der Zuleitung zum Galvanometer sollen Zimmertemperatur nicht wesentlich überschreiten; man kann das durch genügende Länge des Elementes oder auch durch besondere Kühlung erreichen.

Das Galvanometer muss stets, wenn es von seinem Platz entfernt werden soll, vorher arretirt werden. Nur wenn es auf fester Unterlage, am besten einer Wandkonsole, aufgestellt ist, darf die Arretirung gelöst sein. Die Auslösung geschieht durch vorsichtiges, langsames Herausschrauben der am oberen Theil des Galvanometergehäuses befindlichen Arretirungsschraube und macht sich dadurch kenntlich, dass der Zeiger zu schwingen beginnt. Nur wenn das Galvanometer genau wagerecht aufgestellt ist, wird sich der Zeiger auf den Nullpunkt einstellen und das Instrument richtig anzeigen. Um dieses zu erreichen, ist folgende Einrichtung getroffen. Die Achse des den Zeiger tragenden umwickelten kleinen Rahmens endigt oben in einem kleinen, runden Metallscheibchen. Bei richtiger Einstellung der drei Fusschrauben des Galvanometers muss sich dieses Scheibchen genau in der Mitte der kreisrunden Ausbohrung, in welcher es spielt, befinden. Der Widerstand des Leitungsdrahtes darf 1 Ohm nicht wesentlich übersteigen. Für die in den meisten Fällen in Betracht kommenden Entfernungen zwischen Element und Galvanometer bis zu 100 Meter genügt isolirter Kupferdraht von 2 mm Stärke. Die Angaben der jedem Pyrometer resp. Element beigefügten Tabelle, welche das Ergebniss der von der Physik.-Technischen Reichsanstalt vorgenommenen Aichung enthält, sind für den Fall gültig, dass die Verbindungsstellen der Elementdrähte mit den Zuleitungsdrähten in schmelzendem Eis liegen, also eine Temperatur von 0° haben. Ist die Temperatur an dieser Stelle eine höhere, so muss die Skala des Galvanometers mittels des Kurbel-

griffs um die Anzahl der höheren Temperaturgrade von rechts nach links verrückt werden, so dass beispielsweise bei einer Temperatur von 50° der freischwingende Zeiger sich nicht auf 0° , sondern auf 50° einstellt. Man kann natürlich auch den Angaben des auf 0° eingestellten Galvanometers die Differenz in der Temperatur zurechnen.

Im Allgemeinen sind die Längenverhältnisse des Elements so zu wählen, dass die Verbindungsstellen hinreichend weit vom Ofen entfernt sind, so dass ihre Temperatur nicht viel über Zimmertemperatur steigt. In der Technik wird man dann in der Regel die geringe Differenz vernachlässigen und die Angaben des Galvanometers, welches nach dem dazu gelieferten Element geeicht ist, als hinreichend genaue ansehen können. Die Elemente dürfen im Allgemeinen nur da ohne Schutzhüllen zur Verwendung kommen, wo eine Berührung mit Substanzen, die das in glühendem Zustand befindliche Platin angreifen, ausgeschlossen ist. Einen solchen schädlichen Einfluss übt auch jede leuchtende Flamme aus. Wenn einer der Elementdrähte in sich reisst, genügt es, die beiden Enden auf etwa 1 cm Länge fest zusammenzuwickeln, so dass inniger Kontakt stattfindet. In gleicher Weise lässt sich die Verbindungsstelle der beiden Elementdrähte, das ursprünglich durch Verschmelzen entstandene Kügelchen, durch festes Zusammenrehen der beiden Drahtenden herstellen. Für die meisten technischen Zwecke wird es nöthig sein, das Element in ein Porzellanrohr montirt zur Verwendung zu bringen. Der eine Elementdraht wird dann durch ein enges Porzellanrohr hindurchgesteckt, so dass das Kügelchen, zu welchem Platin- und Platin-Rhodiumdraht verschmolzen sind, vor der einen Oeffnung dieses Rohres liegt, während der andere Elementdraht an die äussere Wandung des Rohres zu liegen kommt, welches so die Isolirung der beiden Drähte von einander herstellt. Dieses engere Porzellanrohr kann natürlich auch aus mehreren Stücken bestehen. Ein weiteres aussen glasiertes Porzellanrohr, welches am unteren Ende geschlossen ist, dient dann zum Schutz des Elements gegen die Feuergase u. s. w. In vielen Fällen wird es rathsam sein, das Porzellanrohr gegen mechanische Verletzung und vor zu schroffen Temperaturschwankungen dadurch zu schützen, dass man es mit Asbestschnur umwickelt in ein Eisen-, Nickel- oder Chamotterrohr steckt. Man muss dann Sorge tragen, dass die Metallschutzrohre sich in glühendem Zustande nicht verbiegen und so die Porzellanrohre zerbrechen.

Wenn man das Element längere Zeit im Ofen lässt, muss man es entschieden, wie oben beschrieben, durch ein geschlossenes, glasiertes Porzellanrohr schützen, das mit Asbestschnur umwickelt und meist noch durch ein geschlossenes Schmiedeeisenrohr (Gasrohr) von 25—30 mm Licht-

weite vor dem Springen bewahrt wird. Bei Temperaturen unter 1000° ist weiter keine andere Vorsicht nöthig; bei höheren, wo das Eisen weissglühend wird und sich dann verbiegen und das Porzellan zerbrechen würde, darf man das Element nur kurze Zeit im Ofen lassen, oder aber man muss durch Auflagerung des Eisenrohres auf einer Chamotteplatte das Verbiegen verhindern. Auch Bestreichen mit Lehm oder Umgeben mit einem weiteren Chamotterohre leisten gute Dienste.

Es dauert 5 Minuten, bis ein durch Porzellanrohr geschütztes, und 10 Minuten, bis ein darüber hinaus mit Asbestschnur und Eisenrohr umgebenes Element eine Temperatur von 700° annimmt. Will man eine fast augenblickliche Ablesung erreichen, so lässt man die Löthstelle vollkommen frei und schützt nur die Schenkel des Elementes vor den Flammgasen durch Porzellan, Asbest und Eisenrohre wie oben. Natürlich wird dabei das den Flammgasen offen ausgesetzte Ende mit der Zeit mürbe; man braucht es dann nur abzuschneiden und die freien Enden durch festes Zusammenwickeln (oder Zusammenschmelzen) wieder zu vereinigen.

Unter allen Umständen wird man schroffe Temperaturschwankungen vermeiden, also die Rohre langsam erwärmen, ehe man sie einführt, und ebenso beim Herausnehmen allmählich erkalten lassen.

Berechnung der Analysen.

Für technische Laboratorien ist noch weit mehr als für wissenschaftliche jede Abkürzung der Rechnungen willkommen, um so mehr, wenn sie zugleich zur Vermeidung von Irrthümern beiträgt. Die Anwendung von Logarithmen ist dabei nicht sehr gebräuchlich; vierstellige Logarithmen sind für die meisten Fälle nicht ausreichend, da ja hier die vierte Stelle schon unsicher ist und fünfstellige sind zu wenig bequem. Weit besser sind Rechentafeln, welche direkt Produkte mehrstelliger Zahlen angeben, wie die alten Crell'schen oder von neueren z. B. diejenigen von Zimmermann (Berlin, Ernst & Korn). Noch bequemer sind speciell für chemische Zwecke berechnete Tafeln, wie sie z. B. im „Fresenius“ und als besonderes Werk in ausgedehnterer Form in Kohlmann und Frerichs, Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse (1882) zu finden sind.

Natürlich reichen die veröffentlichten Tafeln für viele Specialzwecke nicht aus, und man wird sich dann solche selbst konstruiren müssen. Sehr gute Dienste leistet es schon, wenn man die Vielfachen eines oder mehrerer häufig gebrauchter Reduktionsfaktoren von 1—10 vor seinem Schreibplatze fixirt, wie z. B. die in diesem Werke im Abschnitt „Schwefelsäure“ (auch die S. 140 gegebenen) Faktoren beim Gebrauche des Nitrometers.

Sowohl bei wissenschaftlichen, wie bei technischen Analysen ist es allgemeine Regel, die Berechnung bis auf eine, aber nur eine Stelle weiter als diejenige, welche man für sicher halten kann, auszudehnen. Wenn es uns eine Methode gestattet, Zehntelprocente mit Sicherheit zu bestimmen, so dürfen wir bei der Aufstellung der Resultate nie mehr als die zweite Decimalstelle der Procente angeben. Für gewisse Zwecke darf sogar dies nicht geschehen, um die kaufmännischen Beamten nicht zu verwirren; wenn z. B. ein Erz nach ganzen Procenten eines Bestandtheiles bezahlt wird, so wird man bei dem Analysenbericht oft eben nur ganze Procente angeben, höchstens aber Viertel oder Zehntel.

Selbstverständlich dürfen wir hier nicht zwei ganz verschiedene Fälle mit einander verwechseln. Wo wir den Hauptbestandtheil einer Substanz zu ermitteln haben, der vielleicht 50, 80 oder 90 Proc. derselben ausmacht, da werden wir so gut wie nie über die zweite Decimale der Procente hinausgehen können, denn selbst die erste wird nur ausnahmsweise sicher zu ermitteln sein. Auch in den meisten anderen Fällen wird es nutzlos oder geradezu irreführend sein, mehr als zwei Decimalstellen der Procente anzugeben. Wo es sich aber um Ermittlung eines nur in ganz geringen Mengen vorkommenden Bestandtheiles handelt, z. B. Gold in einem Quarze, oder Phosphor in Stahl, oder Ammoniak in Trinkwasser u. s. f., da werden Hunderstel oder selbst Tausendstel von Procent der Ursubstanz anzuführen sein, wenn unsere Methoden eben gestatten, dies zu bestimmen, und wenn es zugleich auf so geringe Mengen ankommt. Als Leitstern dafür müssen wir uns immer grade diese Fragen vorlegen.

Eine sehr wichtige Frage bei der Ausrechnung der Analysen ist diejenige: was für Atomgewichte sollen wir zu Grunde legen? Die Arbeiten im Gebiete der Atomgewichtsbestimmung gehen immer fort; noch in den letzten Jahren sind verschiedene, viele Jahre lang als unerschütterlich geltende Grundzahlen (z. B. $H:O = 1:15,96$) als unrichtig nachgewiesen worden, und es ist nicht anzunehmen, dass dieses Kapitel schon als abgeschlossen anzusehen ist. Unter diesen Umständen sind viele hervorragende Chemiker der Meinung, dass es jedenfalls für technische Zwecke vorzuziehen ist, sich der abgerundeten Atomgewichte zu bedienen, von denen nicht so leicht anzunehmen ist, dass sie durch den Fortschritt der Wissenschaft noch abgeändert werden. Andere sagen freilich, der Chemiker habe kein Recht, wissentlich falsche Zahlen anzuwenden; also z. B. 127 für Jod ist jedenfalls zu hoch, statt 126,8 oder 126,9. Für wissenschaftliche Zwecke ist dies auch kaum zu bestreiten; aber für technische hat der Gebrauch der abgerundeten Zahlen doch sehr viel für sich, da er einen der Anlässe zu Streitig-

Atomgewichte (1898).

	genaue	abge- rundete		genaue	abge- rundete
*Aluminium . . .	27,1	27	Natrium	23,05	23
Antimon	120	120	Nickel	58,7	59
Argon	40 (?)	—	Niob	94	94
Arsen	75	75	Osmium	191	191
†Baryum	137,4	137	Palladium	106	106
*Beryllium . . .	9,1	9	Phosphor	31,0	31
Blei	206,9	207	*Platin	194,8	195
Bor	11	11	Quecksilber . . .	200,3	200
Brom	79,96	80	*Rhodium	103,0	103
Cadmium	112	112	Rubidium	85,4	85
Cäsium	133	133	*Ruthenium . . .	101,7	102
Calcium	40	40	Samarium (?) . . .	150,0	150
*Cer	140	140	Sauerstoff	16,00	16
Chlor	35,45	35,5	Scandium	44,1	44
*Chrom	52,1	52	Schwefel	32,06	32
Didym (?) { Praseo-	140	—	Selen	79,1	79
{ Neo-	144	—	Silber	107,93	108
Eisen	56,0	56	*Silicium	28,4	28,4
*Erbium (?) . . .	166	166	Stickstoff	14,04	14
Fluor	19	19	Strontium	87,6	87,5
Gallium	70	70	*Tantal	183	183
Germanium	72	—	*Tellur	127	127
Gold	197,2	197	Thallium	204,1	204
Helium	4 (?)	—	*Thorium	232	232
Indium	114	114	Titan	48,1	48
Iridium	193,0	193	Uran	239,5	240
Jod	126,85	127	Vanadium	51,2	51
Kalium	39,15	39	Wasserstoff	1,01	1
Kobalt	59	59	Wismuth	208,5	208
Kohlenstoff . . .	12,00	12	Wolfram	184	184
Kupfer	63,6	63,5	Ytterbium	173	173
Lanthan	138	139	*Yttrium	89,0	89
Lithium	7,03	7	*Zink	65,4	65,4
*Magnesium . . .	24,36	24,4	Zinn	118,5	118
Mangan	55,0	55	Zirkonium	90,6	90
Molybdän	96,0	96			

keiten zwischen verschiedenen Chemikern und zu Verschiedenheiten zwischen Analysen aus früherer und späterer Zeit hinwegräumt.

In den letzten Jahren sind hauptsächlich die von F. W. Clarke, von Lothar Meyer und Seubert und von Ostwald gemachten Zusammenstellungen der Atomgewichte benutzt worden, wozu dann noch diejenige von Th. W. Richards (*Amer. Chem. Journ.* **20**, 543; *Chem. Centralbl.* 1898, II, 530) kam. In allerneuester Zeit ist auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft von Landolt, Ostwald und Seubert eine neue Zusammenstellung gegeben worden (*Berichte* 1898, S. 2761), welche wohl als die maassgebendste anzusehen ist und daher hier (a. v. S.) wiedergegeben werden soll. Als Grundlage ist das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,000 angenommen; die übrigen Atomgewichte sind mit so viel Stellen gegeben, dass noch die letzte Stelle als sicher angesehen werden kann (was nur bei Nickel, Wismuth und Zinn nicht ganz zutrifft). Wo ein Fragezeichen steht, bestehen Zweifel über die Homogenität der betreffenden Elemente oder bezüglich ganzer Einheiten des Atomgewichtswerthes. Vermuthlich wird jedes Jahr eine neue Tabelle erscheinen, auf der die inzwischen nöthig gewordenen Verbesserungen eingetragen werden sollen (die gewiss nicht ausbleiben werden).

Schon aus diesem Grunde geben wir daneben abgerundete Atomgewichte, wie sie sich für technisch-chemische Rechnungen eignen. Die grosse Mehrzahl derselben stimmt mit den in Lunge's Taschenbuch angewendeten abgekürzten Atomgewichten überein, jedoch mit Ausnahme der mit einem * bezeichneten, welche auf Grund neuerer Arbeiten, hoffentlich definitiv, verändert werden mussten. Zum Glück betrifft dies grösserentheils seltene Körper, die für technische Untersuchungen wenig oder gar nicht in Frage kommen, aber leider befindet sich darunter nothwendigerweise auch Aluminium, Chrom, Magnesium, Platin, Silicium, Zink. In diesen Fällen stimmen eben die Tabellen von Richards und von Landolt, Ostwald und Seubert mit denjenigen von Ostwald und von F. W. Clarke (1891) nahezu überein. Dagegen ist bei Baryum (†) das abgerundete Gewicht 137 belassen worden, weil hier Ostwald und Clarke beide diese Zahl, die mit den älteren stimmt, beibehalten haben, während Richards allerdings 137,43 giebt und auch Landolt etc. 137,4 haben.
