Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius und L. Fresenius.

Über Temperaturmessgeräte ohne Platin hat M. Neumann¹⁾ berichtet und die bei dem heutigen Platinmangel besonders wichtigen Ersatzinstrumente zusammengestellt. Nach den Erfahrungen des Verfassers sind folgende Thermoelementkombinationen als zuverlässig anzusehen. Für Temperaturen bis 500° Kupfer-Konstantan, besonders in Dampfkesselbetrieben, beim Messen von Aussentemperaturen usw. sehr gut bewährt. Bis zu 900° Eisen-Konstantan, völlig ausreichend für Härtereien, Verzinkungsanlagen, Zinkgiessereien und in vielen Fällen wohl auch beim Glühen von Messingteilen. Zwischen 900 und 1100° arbeiten von Siemens und Halske in den Handel gebrachte Nickel-Nickelchromdrahtelemente recht zuverlässig, sodass in etwa 80% aller Fälle die Platin verwendenden Elementkombinationen ersetzbar sind. In vielen Fällen wird sich auch für höhere Temperaturen ein optisches Pyrometer verwenden lassen, das neuerdings ebenfalls von Siemens und Halske in wesentlich verbesserter und leicht und sicher auch von Ungeübten zu handhabender Form geliefert wird. Die Firma Braun & Co.²⁾ weist im Zusammenhang mit diesen Ausführungen noch besonders auf das von ihr hergestellte, vielfach erprobte Kohle-Nickелеlement hin, dessen obere Grenze der Verwendungsfähigkeit bei 1250—1300° liegt.

Über den Hygrostaten und seine sachgemäße Handhabung hat R. Kempf³⁾ einige Angaben gemacht. Hygrostaten dienen dazu, in einem abgeschlossenen Luftraum eine bestimmte relative Luftfeuchtigkeit dauernd aufrecht zu erhalten, wie das bei Gleichgewichtsuntersuchungen, bei Prüfung hygroskopischer Materialien und in zahlreichen anderen Fällen im Laboratorium notwendig ist. Zur Herstellung der erwünschten Luftfeuchtigkeit benutzt man zweckmäßig Schwefelsäure-Wassergemische bestimmter Zusammensetzung, als Gefäß wird in vielen Fällen ein geeigneter Exsikkator genügen. Kempf gibt ein Kurvenbild, das wir nebenstehend wiedergeben, und aus dem ohne weiteres ersichtlich ist, welche Säuremischung zu wählen ist, um eine bestimmte relative Luftfeuchtigkeit zu erhalten. Die Ordinaten geben die relative Feuchtigkeit, die Abszissen die Prozente H_2SO_4 (obere ausgezogene Kurve), bezw. die spezifischen Gewichte bei 15° (gestrichelte Kurve). Der Dampfdruck reinen Wassers

1) Chem. Ztg. **41**, 288 (1917). — 2) Chem. Ztg. **41**, 429, 483 (1917). — 3) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **37**, 193 (1917).

und wässriger Schwefelsäure ändert sich zwischen 15 und 20° fast ganz gleichmäßig, sodass innerhalb dieses Temperaturgebietes die durch die angegebenen Schwefelsäurekonzentrationen bewirkte relative

Fig. 15.

Luftfeuchtigkeit von der Temperatur praktisch unabhängig ist. Von Wichtigkeit ist dagegen, dass zwischen der zu untersuchenden Substanz und der Hygrostatenflüssigkeit ein merklicher Temperaturunterschied nicht besteht, da sonst eine richtige Einstellung des Wasserdampfgleichgewichtes nicht möglich ist. Es ist deshalb zweckmäßig, zwei in $1/6^{\circ}$

geteilte Thermometer so anzubringen, dass einer in die Hygrostatenflüssigkeit taucht und einer die Lufttemperatur des abgeschlossenen Raumes anzeigt; beide müssen längere Zeit vor Beginn der Versuche denselben Wert anzeigen und während der Versuche beibehalten. An Stelle oder neben dem Doppelthermometer kann man auch ein Haarygrometer benutzen, dessen Angaben dann mit der berechneten Luftfeuchtigkeit übereinstimmen müssen. Bei hohen Feuchtigkeitsgraden erfolgt die Einstellung nur langsam, und man bringt deshalb zweckmäßig einen kleinen elektrischen Ventilator im Hygrostatenraume an. Auch muss die Schwefelsäuremischung zur Vermeidung von Schichtenbildung von Zeit zu Zeit durchgerührt werden. Hierzu kann man sich eines magnetischen Rührers oder einfacher einiger grosser Glas- oder Porzellan- kugeln bedienen, die beim Hin- und Herbewegen des Hygrostaten schon hinreichende Durchmischung bewirken.

Ein Differentialrefraktometer hat Alfons Berget¹⁾ besonders für Messungen des Salzgehalts des Meerwassers angegeben. Ein rechtwinkliges Glasgefäss mit planparallelen Seitenflächen ist durch eine in der Diagonale eingekittete Glasscheibe in 2 prismatische Hälften geteilt. Lässt man ein monochromatisches Strahlenbündel durch eine mit einem Spalt versehene Sammellinse auf die eine Seite senkrecht auffallen, so wird es, falls beide Hälften mit derselben Salzlösung gefüllt sind, das Innere des Troges gradlinig durchsetzen. Sind dagegen Flüssigkeiten verschiedener Salzgehalte vorhanden, so tritt doppelte Ablenkung ein, die man sehr genau messen kann, wenn man das reelle Bild des Spaltes, das man nach dem Austritt des Strahlenbündels aus dem Trog mit Hilfe einer achromatischen Linse erhält, in einem Mikroskop, dessen Okulars mit einer Mikrometerschraube verschiebbar ist, betrachtet. Der Verfasser gibt an, dass bei zwei Lösungen, die um eine Einheit in der dritten Dezimale im Salzgehalt verschieden waren, bei geeigneter Wahl des Okulars die Verschiebung 300 Teilen der Mikrometerschraube entsprach, sodass also Unterschiede in der fünften Dezimale noch sehr gut bestimmbar waren. Da einem Unterschied von 0,001 im Salzgehalt ein solcher von nur 0,0001 in Brechungsexponenten entspricht, so sind die Brechungsexponenten auf diese Art mit ganz ausserordentlicher Genauigkeit zu bestimmen. Der Winkel der beiden Prismen betrug $26^{\circ}34'$, die Brennweite der Sammellinse 25 cm, diejenige der vor das Mikroskop geschalteten Linse 35 cm.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Die Bestimmung der Schwefelsäure ist von L. W. Winkler²⁾ in einer Arbeit »Beiträge zur Gewichtsanalyse« ausführlich besprochen

¹⁾ Compt. rend. 164, 400 (1917). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chemie. 30, 251 und 259 (1917).