Untersuchungen über die Gleichungen der indirecten Analyse.*)

Von

Simeon Panpuschko,

Repetitor an der Artillerie-Academie in St. Petersburg.

Die Auflage der Sammlungen chemischer Aufgaben zum Gebrauche für das Studium der Chemie an der Petersburger Artillerie-Junkerschule gibt mir eine Gelegenheit, mich mit Untersuchungen über die Gleichungen indirecter Analysen zu beschäftigen und es gelingt mir sie weiter zu führen, als sie bis jetzt gediehen waren.**)

Man habe eine Mischung zweier Salze mit verschiedenen Basen und übereinstimmender Säure oder mit verschiedenen Säuren und übereinstimmender Basis, deren allgemeine Formeln PR und QR sind.***) Durch directe Methoden haben wir gefunden das Gesamtgewicht der beiden Verbindungen a und das Gewicht der übereinstimmenden Bestandtheile b .

Bezeichnet man die Gewichtsmenge von P mit x , Q mit y und die Gewichtsmenge der übereinstimmenden Bestandtheile R in den Salzen PR und QR mit α und β , so haben wir folgende 4 Gleichungen:

$$x + \alpha + y + \beta = a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\alpha + \beta = b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\frac{\alpha}{x} = \frac{R}{P} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\frac{\beta}{y} = \frac{R}{Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

in welchen a das Gesamtgewicht der beiden Salze und b das Gesamtgewicht der übereinstimmenden Bestandtheile ist.

Diese vier Gleichungen geben uns die Möglichkeit, vier Unbekannte x , y , α und β zu bestimmen.

*) In russischer Sprache veröffentlicht im Journal der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft zu Petersburg Bd. XIX, S 106.

**) Diese Zeitschrift 15, 37 und 9, 66.

***) Wenn R ein zweiwerthiges Radical ist, P oder Q aber einwerthige Radicale sind und die Salze die Formeln P_2R und QR haben, dann werden wir anstatt P $P' = 2P$ nehmen. Wenn die Salze die Formeln PR_2 und QR_2 haben, dann werden wir anstatt R $R' = 2R$ nehmen, weil das Aequivalentgewicht im ersten Falle Q , P' und R und im zweiten Falle P , Q und R' sein wird.

Aus (2), (3) und (4) ergibt sich

$$\frac{R}{P} x + \frac{R}{Q} y = b \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

ferner aus (1) und (2)

$$x + y = a - b \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Wenn y aus (6) bestimmt ist und der Werth in (5) eingesetzt wird, ergibt sich

$$x = \frac{P}{R} \frac{b(Q + R) - aR}{Q - P} \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

worauf die Grösse von y durch die Kreisbewegung der Buchstaben P und Q in der Gleichung (7) erhalten werden kann, weil die Gleichung (5) und (6) symmetrisch sind,

$$y = \frac{Q}{R} \frac{b(P + R) - aR}{P - Q} \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Man sieht aus den Gleichungen (7) und (8), dass x oder y = 0 sein muss, wenn $b(Q + R) - aR$ oder $aR - b(R + P) = 0$ ist oder, was dasselbe ist, wenn

$$\frac{b}{a} = \frac{R}{Q + R} \quad \text{oder} \quad \frac{b}{a} = \frac{R}{P + R}.$$

Es ist aber leicht zu sehen, dass das nur dann sein wird, wenn anstatt einer Salzmischung wir nur ein einzelnes Salz PR oder QR hatten, oder wenn in den analysirten Salzen die Atomgewichte P und Q gleich sind, dann werden aber die Nenner $R(Q - P)$ und $R(P - Q)$ in (7) und (8) auch 0, und es gibt $x = \frac{0}{0}$ und $y = \frac{0}{0}$ und in diesem Falle ist eine indirecte Analyse nicht möglich, was man doch erwarten müsste, da ja wenn $P = Q$ die Gleichungen (5) und (6) identisch sind. Wenn aber $Q > P$, so müssen die folgenden Sätze immer Geltung haben:

$$b(Q + R) - aR > 0$$

$$aR - b(P + R) > 0$$

oder

$$\frac{b}{a} > \frac{R}{Q + R} \quad \text{und} \quad \frac{b}{a} < \frac{R}{P + R}$$

weil sonst x oder y einen negativen Werth erhalten würde, was unmöglich ist.

Anstatt (7) oder (8) kann man auch schreiben:

$$x = \frac{P}{R(Q - P)} [b(Q + R) - aR] \quad . \quad . \quad (9)$$

$$y = \frac{Q}{R(Q - P)} [aR - b(P + R)] \quad . \quad . \quad (10)$$

Diese Gleichungen zeigen uns, dass die Fehler in den Bestimmungen von a und b je den kleinsten Einfluss auf die Genauigkeit der indirecten Bestimmungen von x und y haben, das heisst dass bei anderen ähnlichen Bedingungen die Genauigkeit der indirecten Analysen um so grösser ist 1) je grösser die Differenz $Q - P$ (bei $Q = P$ ist die indirecte Analyse, wie früher gezeigt, gar nicht anwendbar), 2) je grösser R und 3) je kleiner jedes einzelne Q und P .

Dem zu Folge ist es vortheilhaft, bei Bestimmungen mit der Methode der indirecten Analyse bei anderen ähnlichen Bedingungen

- 1) wenn das Atomgewicht jedes bestimmten Bestandtheiles möglichst klein und die Differenz zwischen diesen Bestandtheilen möglichst gross ist,
- 2) wenn das Atomgewicht des übereinstimmenden Bestandtheiles möglichst gross ist.

Wir haben keine Möglichkeit, die erste Bedingung zu benutzen, die zweite können wir dagegen eher anwenden.

Jetzt will ich bestimmen, bei welchem Verhältnisse $\frac{x}{y}$ relative Fehler der Bestimmung von x und y gleich sein werden. Nehmen wir den einfachsten Fall. Die absoluten Fehler bei den Bestimmungen von a und b seien gleich, und diese Fehler hätten den unvortheilhaftesten Einfluss auf die Bestimmung der Grössen x und y , was, wie uns die Formeln (9) und (10) zeigen, dann der Fall sein wird, wenn die Fehler bei a und b entgegengesetzte Zeichen haben.

Bezeichnet man die absoluten Fehler bei den Bestimmungen von a und b mit δ , von x und y mit Δx und Δy , dann haben wir, wenn $Q > P$ ist

$$\text{absolute Grösse } \frac{\Delta x}{x} = \delta \frac{Q + 2R}{b(Q + R) - aR} \quad (11)$$

$$\text{absolute Grösse } \frac{\Delta y}{y} = \delta \frac{P + 2R}{aR - b(P + R)} \quad (12)$$

Wir suchen die Verhältnisse $\frac{x}{y}$ wenn $\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta y}{y}$, dann ergibt sich aus (11) und (12)

$$\frac{Q + 2R}{b(Q + R) - aR} = \frac{P + 2R}{aR - b(P + R)} \quad (13)$$

ferner aus (9) und (10)

$$\frac{x}{y} = \frac{P[b(Q + R) - aR]}{Q[aR - b(P + R)]} \quad (14)$$

und aus (13) und (14)

$$\frac{x}{y} = \frac{P(Q + 2R)}{Q(P + 2R)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Wenn aber δa nicht gleich δb und $\delta a = \frac{1}{n} \delta b$, was gewöhnlich der Fall ist, weil δa nur der Wägungsfehler und δb Analysenfehler ist, dann ergibt sich, wenn wir die frühere Ableitung wiederholen:

$$\frac{x}{y} = \frac{P[nQ + (n+1)R]}{Q[nP + (n+1)R]} \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Wenn R vergleichsweise mit Q und P so gross ist, dass man in (15) im Ausdruck $Q + 2R$ und $P + 2R$ Q und P vernachlässigen kann, dann gibt es aus (15)

$$\frac{x}{y} = \frac{P}{Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

das heisst, es müssen in diesem Falle die Gewichte der bestimmten Bestandtheile proportional den Atomgewichten sein.

Die Formel (17) kann man auch aus (16) erhalten, wenn man die Grösse nQ und nP vergleichsweise mit der $(n+1)R$ vernachlässigen kann.

Ich muss aber sagen, dass das niemals geschah, zum Beispiel bei Alkalibestimmungen bei Chlorwasserstoffsalzen $Q = 39$, $P = 23$, $2R = 71$ und bei schwefelsauren Salzen $Q = 78$, $P = 46$, $2R = 192$. In der Formel (16) ist die Differenz zwischen nQ , nP und $(n+1)R$ noch kleiner.

Ueber das Oel der Samen von *Jatropha Curcas*.

Von

Franz Maximilian Horn,

Assistent an der K. K. technischen Hochschule in Wien.

Das genannte Oel, welches unter dem Namen *Oleum ricini majoris*, *Oleum infernale*, früher auch medicinische Anwendung fand, stammt von den Samen von *Jatropha Curcas*, wird jetzt, nach dem Berichte von C. Hiepe in der »Chem.-Ztg.« 1886, p. 405, in grossen Quantitäten als Brennöl und zur Seifenfabrikation nach Portugal eingeführt und bildet auch ein billiges Verfälschungsmittel des Olivenöls, wahrscheinlich dient es zur Bereitung des Türkischrothöls.