

Herr Franz Müller in Bonn (vormals Dr. Geissler's Fabrik) fertigt sämtliche Glastheile in sehr sorgfältiger Ausführung für einen Preis von 50 Mark.

Zur Frage der Neugestaltung des titrimetrischen Systems.

Von

Clemens Winkler.

Die durch die Einbürgerung einer neuen Anschauungsweise bedingte Veränderung der chemischen Werthe, welche bislang auf dem Gebiete der Maassanalyse durchaus noch nicht die gebührende Würdigung gefunden hat, veranlasste mich vor einiger Zeit, eine Umgestaltung des titrimetrischen Systems anzuregen. Auf Grund sorgfältiger und gewissenhafter Erwägung und in dem Streben, sowohl den Wirkungswerth der Maassflüssigkeiten, wie auch die für die Untersuchung zu verwendende Substanzmenge in möglichsten Einklang mit der der titrimetrischen Operation zu Grunde liegenden Formelgleichung zu bringen, schlug ich vor, an Stelle des Aequivalentgewichtes des Wasserstoffs dessen Moleculargewicht als Einheit einzusetzen und die dem letzteren äquivalente Menge Titersubstanz in Grammen ausgedrückt als deren »Normalgewicht« zu bezeichnen. Das Normalgewicht einer Substanz zum üblichen Normalvolumen von einem Liter gelöst, ergab dann die Normallösung.

Ein titrimetrisches System mit solcher Grundlage gewährt in mehr als einer Hinsicht Vortheile, unter denen nur folgende hervorgehoben werden mögen:

- 1) Die Mehrzahl der titrimetrischen Methoden gründet sich auf die chemische Umsetzung zwischen ein- und zweiwerthigen Elementen, während Elemente von höherer Werthigkeit so gut wie nicht in Betracht kommen. Die Volumverschiedenheit wird aber fast einflusslos, wenn man sich der Normalgewichte, als von dem doppelten Atomgewicht des einwerthigen Wasserstoffes abgeleitet, bedient, denn es entsprechen dieselben mit wenigen geringfügigen Ausnahmen den thatsächlich in den Umsetzungsprocess eintretenden Substanzmengen, so dass also zwischen dem Formelwerth der Titersubstanz und dem Wirkungswerthe der Titerflüssigkeit Uebereinstimmung besteht.

2) Bei Anwendung der Normalgewichte würden Normallösungen die doppelte Stärke der bisher üblich gewesenen erhalten. Man gelangt jedoch zu überaus passenden, entschieden zweckmässigen Concentrationen, wenn man durchweg mit Zehntel- oder Hundertel-Normallösungen arbeitet, deren Stärke mithin nur dem fünften Theil der bisher angewendeten entsprechen würde. Bei der Empfindlichkeit der für die Neutralisationsanalyse gebrauchten Indicatoren oder bei der eminenten Schärfe der Jodstärkereaction ist beispielsweise eine $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure mit $9,8\text{ g H}_2\text{SO}_4$, oder eine $\frac{1}{100}$ -Jodlösung mit $2,54\text{ g}$ Jod im Liter, wie ich solche zur Anwendung empfohlen habe, vollkommen ausreichend, während dem jetzt üblichen System entsprechend eine Normallösung mit $49\text{ g H}_2\text{SO}_4$ und eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung mit $12,7\text{ g}$ Jod im Liter zur Benutzung gelangt. Man verwendet in chemischen Fabriken Jodlösung nur in beschränktem Grade, weil sie als zu theuer gilt; man klagt über die Veränderlichkeit der Normalkalilauge, über ihre Neigung, Kohlensäure anzuziehen, ja über den Angriff, den sie auf Stand- und Maassgefässe ausübt; man sieht sich beim Titriren kohlen-saurer Alkalien durch das eintretende Aufbrausen gestört, sogar hinsichtlich der Genauigkeit beeinträchtigt und vermag doch alle diese Uebelstände zu beseitigen und nicht allein richtiger, sondern auch eleganter zu arbeiten, wenn man die Concentration der Maass-flüssigkeiten abmindert.

3) Die für jede Untersuchung abzuwägende Substanzmenge, welche ja auch dem titrimetrischen System angepasst sein soll, derart, dass die verbrauchten Cubikcentimeter Titerflüssigkeit gleich den Procentgehalt angeben; sie war bisher eine ganz unnütz grosse, würde aber bei Anwendung des von mir aufgestellten Systems eine sehr angemessene Verminderung erfahren.

Es sei gestattet, hierzu noch Folgendes zu bemerken:

Wohl verwendet man heutzutage nicht mehr, wie Fr. Mohr dies dem ursprünglichen titrimetrischen System entsprechend vorschreibt, beispielsweise für eine Sodauntersuchung $5,3\text{ g}$ Substanz, sondern man hilft sich durch Abwägen einer geeigneten grösseren Sodamenge, Auflösen derselben und Verdünnen zu einem bestimmten Volumen, von welchem man dann einen geeigneten Theil mit der Pipette abhebt (vergleiche G. Lunge, Taschenbuch für die Sodafabrikation 142). Diese Art zu arbeiten ist ja auch vollkommen richtig und zulässig, ja, sie ist sogar

sehr bequem für Denjenigen, der ganze Reihen gleichartiger Untersuchungen durchzuführen hat; wenn es sich aber darum handelt, den Lernenden mit dem Wesen der Maassanalyse vertraut zu machen, ihm jene Selbstständigkeit des Denkens und Handelns anzueignen, deren er bedarf, wenn er nicht zum Sklaven von Recept und Schablone werden soll, so erweist sich ein für alle Fälle zutreffendes titrimetrisches System, wie es das von mir ausgearbeitete zweifellos ist, als ungemein nutzbringend. Die Erfolge, die ich im Laufe der letzten fünf bis sechs Jahre bei Anwendung desselben erzielt habe, sind geradezu ausgezeichnete zu nennen und meine Schüler versichern — obwohl sich viele derselben bereits anderwärts mit Maassanalyse beschäftigt hatten — einstimmig, dass ihnen mit Anwendung dieses Systems nicht allein volle Klarheit im eng sachlichen Sinne gekommen sei, sondern dass dasselbe geradezu zur Befestigung ihres allgemeinen theoretischen Verständnisses beigetragen habe.

Trotz dieser Erfolge und obwohl ich von der Zweckmässigkeit des von mir aufgestellten titrimetrischen Systems durchdrungen bin, habe ich mich entschlossen, dasselbe wieder aufzugeben und künftig als chemische Einheit nicht mehr das Moleculargewicht, sondern das Atomgewicht des Wasserstoffes zu benutzen. Ich beziehe mich hierbei auf die Abhandlung von W. Fresenius*), welche meinen Vorschlag zum Gegenstande sachlicher Erörterung macht und in welcher zwar der Herr Verfasser in Uebereinstimmung mit mir das Festhalten an der veralteten Aequivalentenlehre als einen begriffverwirrenden, Lehr- und Lernerschwerniss mit sich bringenden Missstand anerkennt, gleichzeitig aber auch Bedenken gegen die Aufstellung eines neuen titrimetrischen Systems erhebt. Von diesen Bedenken muss ich das eine als begründet anerkennen; dasselbe betrifft die Gefahr, welche in der Einführung einer durchaus veränderten Normalconcentration neben der bereits bestehenden, festeingebürgerten liegt; den Vorwurf, dass durch meinen Vorschlag unliebsame Missverständnisse und Irrthümer entstehen könnten, möchte ich auf keinen Fall auf mich laden und so entscheide ich mich denn aus Zweckmässigkeitsgründen für das meiner Ansicht nach Unzweckmässigere, mich mit der Gewissheit begnügend, durch mein Vorgehen wesentlich zur Klärung der Angelegenheit beigetragen zu haben.

Freiberg, Sachsen, Laboratorium der Königlichen Bergakademie,
den 15. Juni 1886.

*) Diese Zeitschrift 25, 205.