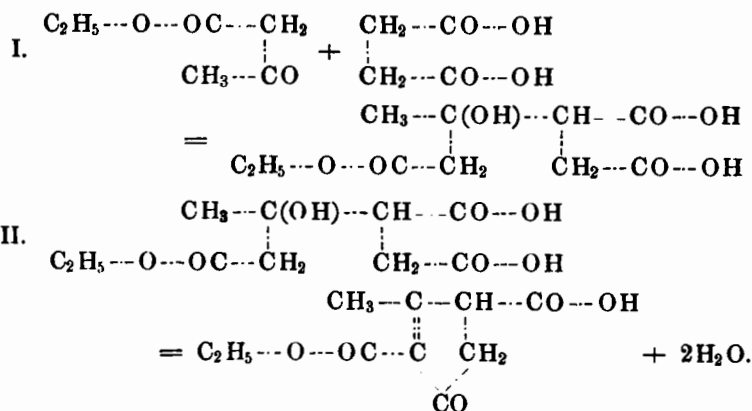


Es ist möglich, dass die Reaction zwischen Acetessigäther und Bernsteinsäure in folgenden zwei Phasen verläuft:



Strassburg, im September 1885.

501. Clemens Winkler: Die Neugestaltung des titrimetrischen Systems.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Friedrich Mohr sein bahnbrechendes Werk: »Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode« herausgab, äusserte er sich in der Vorrede unter Anderm, wie folgt:

»Eine grosse Erschwerung der (Titir-) Methode waren die sehr abweichenden Stärken der Maassflüssigkeiten Um aus dieser Verwirrung herauszukommen, habe ich ein eigentliches System durchgeführt, welches mit der Art der Berechnung ein Ganzes ausmacht. Bestimmte Maassflüssigkeiten giebt es nunmehr von zweierlei Art. Das Liter enthält entweder 1 Atom, das kleine Atomgewicht in Grammen ausgedrückt, oder $\frac{1}{10}$ Atom wirksamer Substanz.«

Später (S. 50 der 4. Aufl.) heisst es weiter:

»Diejenigen Flüssigkeiten, welche 1 Atom im Liter enthalten, heissen normale und die, welche $\frac{1}{10}$ Atom im Liter ent-

halten, heissen zehntelnormale. Zu den empfindlichsten Reactionen wählt man die zehntelnormalen und zu den minder empfindlichen die normalen Lösungen.«

Die Aufstellung und Einführung dieses ursprünglich von Griffin herrührenden »titrimetrischen Systems« durch Fr. Mohr erfolgte vor nunmehr dreissig Jahren, also zu einer Zeit, wo dualistische Anschauung und Ausdrucksweise noch in Geltung standen und die Begriffe von Atom- und Aequivalentgewicht im Allgemeinen als identisch angesehen werden konnten. Selten ist etwas Zweckmässigeres geschaffen worden, und nicht zum kleinsten Theile hat die Maassanalyse ihre Entwicklung eben dieser Schöpfung zu danken, welche ihr eine feste, wissenschaftliche Grundlage gab. So ist es denn gekommen, dass dieses auf der Aequivalentlehre fussende titrimetrische System sich ausserordentlich fest eingebürgert hat und dass es selbst die gewichtige, tiefgreifende Wandlung zu überdauern vermochte, die sich inmittelst auf theoretischem Gebiete vollzogen. Wenn man aber im Hinblick auf diese Wandlung fragt, ob das ursprüngliche titrimetrische System auch heute noch im Einklange mit der chemischen Anschauungsweise stehe, so kann nach meinem Dafürhalten diese Frage unmöglich bejaht werden. Der Atombegriff und vor allem der Atomwerth, hat sich inmittelst wesentlich geändert, Atomgewicht und Aequivalentgewicht fallen nicht mehr zusammen, das Volumengesetz ist erstanden, die Valenztheorie hat sich Bahn gebrochen und an die Stelle der dualistischen Schreibweise ist die unitäre getreten. Das chemische Denken bewegt sich heute in anderen Vorstellungen, die chemische Formelsprache in anderen Ausdrücken, als zu jener Zeit, wo die erste Aufstellung eines titrimetrischen Systems stattfand. Wohl sind, wie das ja nicht anders sein kann, die relativen Gewichtsmengen, nach denen die Elemente sich unter einander verbinden, dieselben geblieben, aber die früheren »Verbindungsgewichte« stehen nicht mehr im Einklang mit der heutigen Art der Formulirung, und wenn man auf Grund irgend welcher Formelgleichung die Gewichtsmengen der Stoffe berechnen will, die zum Vollzuge des durch sie ausgedrückten Vorganges nöthig sind, oder welche dabei entstehen, so wird man selbstredend in die Rechnung auch die heute geltenden Zahlenwerthe, die jetzigen Atom- und Molekulargewichte, einsetzen.

Wenn es sich nun um die Herstellung von Normallösungen, also von Titrirflüssigkeiten handelt, deren Gehalt an wirksamer Substanz zum Atom- beziehentlich Molekulargewichte der letzteren in Beziehung stehen soll, so muss man eben von einer Einheit ausgehen, und als solche hat jederzeit das Gewicht von einem Atom Wasserstoff gegolten. Zu Zeiten der früheren Aequivalentenlehre liess diese Ein-

heit nichts zu wünschen übrig, denn damals stimmten im chemischen Werthe überein:

1 Atom Wasserstoff	=	1 Atom Sauerstoff	=	8 O
1 »	»	=	1 Atom Natrium	= 23 Na
1 »	»	=	1 Atom Natron	= 31 NaO
1 »	»	=	1 Atom kohlen-	
		saures Natron	=	53 NaO, CO ₂
1 Atom Wasserstoff	=	1 Atom saures		
		kohlensaures Natron	=	84 NaO, 2CO ₂ + HO
1 Atom Wasserstoff	=	1 Atom Kalk	=	28 CaO
1 »	»	=	1 Atom Chlor-	
		wasserstoff	=	36.5 HCl
1 Atom Wasserstoff	=	1 Atom Schwefel-		
		säure	=	49 HO, SO ₃

u. s. w.

Heute, wo man mit Atomen von verschiedener Werthigkeit und mit Molekülen rechnet, hat diese durchgängige Gleichheit aufgehört, denn nun sind äquivalent:

1 Atom Wasserstoff	=	$\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff	=	$\frac{16}{2}$ = 8 O
1 »	»	=	1 Atom Natrium	= 23 Na
1 »	»	=	$\frac{1}{2}$ Mol. Natrium-	
		oxyd	=	$\frac{62}{2}$ = 31 Na ₂ O
1 Atom Wasserstoff	=	$\frac{1}{2}$ Mol. Natrium-		
		carbonat	=	$\frac{106}{2}$ = 53 Na ₂ CO ₃
1 Atom Wasserstoff	=	1 Mol. Natriumhy-		
		drocarbonat	=	84 NaHCO ₃
1 Atom Wasserstoff	=	$\frac{1}{2}$ Molekül Cal-		
		ciumoxyd	=	$\frac{56}{2}$ = 28 CaO
1 Atom Wasserstoff	=	1 Molekül Chlor-		
		wasserstoff	=	36.5 HCl
1 Atom Wasserstoff	=	$\frac{1}{2}$ Mol. Schwefel-		
		säure	=	$\frac{98}{2}$ = 49 H ₂ SO ₄

u. s. w.

Die letzterenfalls durch die verschiedene Valenz der Elemente bedingte Nothwendigkeit, bei der Anfertigung von Normallösungen bald mit ganzen, bald mit halben Atomgewichten, mit ganzen oder mit halben Molekulargewichten rechnen zu müssen, führt, wie zu beobachten ich oft Gelegenheit hatte, namentlich beim Anfänger ausserordentlich leicht zu Begriffsverwirrung und bringt deshalb grosse

Erschwerniss für Lehrer und Lernende mit sich. Der Unklarheiten werden auch nicht weniger, wenn man, wie dies von anderer Seite geschehen, ganz allgemein den Satz aufstellt: »Das Aequivalentgewicht ist gleich dem Atomgewicht, dividirt durch die Valenz«. Denn dann würden z. B. äquivalent sein

$$\begin{aligned}
 1 \text{ Atom Wasserstoff} &= \frac{1}{2} \text{ Atom Sauerstoff} \quad . \quad . \quad = \frac{16}{2} = 8 \text{ O}^{\text{II}} \\
 1 \quad \gg \quad \gg &= \frac{1}{3} \quad \gg \quad \text{Stickstoff} \quad . \quad . \quad = \frac{14}{3} = 4.66 \text{ N}^{\text{III}} \\
 1 \quad \gg \quad \gg &= \frac{1}{3} \quad \gg \quad \text{Arsen} \quad . \quad . \quad = \frac{75}{3} = 25 \text{ As}^{\text{III}} \\
 1 \quad \gg \quad \gg &= \frac{1}{4} \quad \gg \quad \text{Kohlenstoff} \quad . \quad = \frac{12}{4} = 3 \text{ C}^{\text{IV}}
 \end{aligned}$$

Man bestimmt aber durch Titration thatsächlich z. B. Stickstoff in Gehalt von Ammoniak, also durch Messung des letzteren mit einer Normalsäure, oder Arsen durch Ueberführung von arseniger Säure in Arsensäure mittelst Jodlösung; in diesen Fällen ergibt sich, ganz abweichend von Obigem, dass Aequivalenz obwaltet zwischen

$$\begin{aligned}
 1 \text{ Atom Wasserstoff} &= 1 \text{ Atom Stickstoff} \quad . \quad . \quad = \quad 14 \text{ N} \\
 1 \quad \gg \quad \gg &= \frac{1}{2} \quad \gg \quad \text{Arsen} \quad . \quad . \quad = \frac{75}{2} = 37.5 \text{ As}
 \end{aligned}$$

Dass die Sachlage sich nicht einfacher gestaltet, wenn man es, statt mit Elementen mit Verbindungen, statt mit einfachen Atomen mit zusammengesetzten Molekülen zu thun hat, braucht wohl nicht erst des Weiteren erörtert zu werden, und so kann es denn kaum Wunder nehmen, wenn es dem Anfänger schwer fällt, gleichzeitig mit Atom- und Molekulargewichten zu rechnen, der Werthigkeitslehre Rechnung zu tragen und den Begriff der Aequivalenz festzuhalten.

Der Analytiker wird, ebenso wie der synthetisch thätige Chemiker, nur dann wirklich Tüchtiges leisten, wenn er an Alles, was er zu thun beabsichtigt, mit voller theoretischer Klarheit herantritt. Deshalb ist es dem Lernenden gegenüber nöthig, Alles was diese Klarheit beeinträchtigen oder das Verständniss erschweren könnte, nach Möglichkeit aus dem Wege zu räumen. In dieser Absicht, und keineswegs aus Neuerungssucht, habe ich vor zwei Jahren versucht, dem titrimetrischen System oder vielmehr dessen Grundlage eine andere Gestaltung zu geben, indem ich für dasselbe nicht das Gewicht des einfachen, sondern dasjenige des doppelten Wasserstoffatoms, das Molekulargewicht des Wasserstoffs, als Einheit zu Grunde legte ¹⁾.

Es ist gegen diesen Vorschlag mancherlei Einspruch erhoben worden. Unter Anderen hat eine der bedeutendsten Autoritäten auf

¹⁾ Die Maassanalyse nach neuem titrimetrischem System. Freiberg 1883.

dem Gebiete der Maassanalyse sich mir gegenüber über denselben dahin geäußert, dass man es bei den maassanalytischen Methoden nur mit den rein empirischen Aequivalenten der Elemente zu thun habe und deshalb kein Anlass vorliege, theoretische Speculationen herbeizuziehen, welche der Titrirmethode fern lägen und zudem zu allerhand Unsicherheit und Willkürlichkeit führten. Diese Ansicht steht nun aber, so sehr ich sie sonst respectire, in vollkommenem Widerspruch mit meinen Erfahrungen. Gerade die Beibehaltung der alten Aequivalente neben den neuen Atomgewichten hat allerlei Willkür im Gefolge gehabt. Während man sich früher, Dank Fr. Mohr's Vorgehen, zu der Einigung durchgerungen hatte, nur mit Normallösungen und Zehntel-Normallösungen zu arbeiten, zu denen sich später für gewisse Fälle noch die Hundertel-Normallösung gesellt hat, begegnen wir in der heutigen Literatur halb-, fünftel-, zwanzigstelnormalen Lösungen, mithin einer bedenklichen Ausartung des früher so schönen, zweckmässigen, streng decimalen titrimetrischen Systems. Nicht minder haben, wie dies bereits dargelegt wurde, Unsicherheit und Unklarheit bezüglich der titrimetrischen Werthe von dem Zeitpunkte ab Platz gegriffen, wo die neue atomistische Theorie an die Stelle der früheren Aequivalentenlehre getreten ist. Will man das titrimetrische System überhaupt beibehalten, so wird man auch der herrschenden Theorie Rechnung tragen müssen, ohne dass es deshalb nöthig wird, sich in weitgehende Speculationen zu verlieren. Wenn ich den Vorschlag machte, das Molekulargewicht des Wasserstoffs zu der für die Maassanalyse giltigen Einheit zu erheben, so beabsichtigte ich damit einzig und allein die Einführung eines anderen, die höchst störende Halbierung vieler Atom- und Molekulargewichte umgehenden Maassstabes, eines Maassstabes, der es gestattet, mit ganzen Grössen und nicht mit deren Bruchtheilen zu rechnen, und der die in Wechselwirkung tretenden Gewichtsmengen der Stoffe unbekümmert um deren Aequivalentgewicht unmittelbar aus der Formelgleichung abzuleiten gestattet.

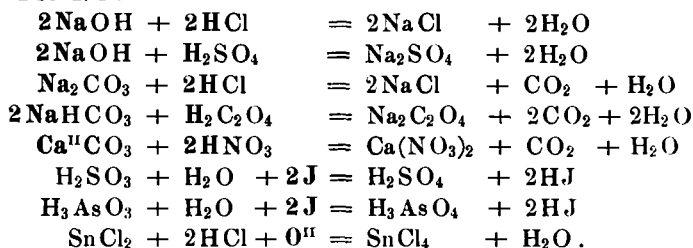
Man hat es in der Maassanalyse jetzt und voraussichtlich auch dauernd nur mit Elementen von einfacher oder doppelter Werthigkeit zu thun, selbst den einen anscheinend abweichenden Fall der Phosphorsäurebestimmung nicht ausgenommen, bei welchem übrigens die Anwendung empirisch gestellter Titerflüssigkeiten conventionell ist. Bei sämtlichen Neutralisationsmethoden kommt nur der Austausch zwischen Wasserstoff und einem ein- oder zweiwerthigen Metall, bei sämtlichen Oxydations- und Reductionsmethoden die Uebertragung eines zweiwerthigen Atomes Sauerstoff in Frage, mag diese nun, wie bei Anwendung von übermangansaurem Kalium, direct, oder, wie bei Anwendung von Jod, indirect erfolgen. Erhebt man nun das Gewicht eines Doppelatoms Wasserstoff zum Maassstabe für die titrimetrische

Rechnung, so hat man es mit nichts Anderem als dem höchst einfachen, Jedermann geläufigen Verhältniss zu thun, demzufolge beispielsweise



ist. Man vergegenwärtigt sich eben die der titrimetrischen Methode zu Grunde liegende Formelgleichung und setzt in dieselbe, wie sich dies übrigens meist ganz von selbst ergibt, die in Wechselwirkung tretenden Stoffe immer mit einer H_2 gleichwerthigen Atomenzahl ein.

Also z. B.:



Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, dass ein einziger Blick auf die Formelgleichung hinreicht, um zu zweifelloser Klarheit darüber zu gelangen, welche Substanzmenge in Anwendung zu bringen ist, mag es sich nun um die Herstellung einer Titerflüssigkeit oder um die Abwägung des Untersuchungsobjectes handeln. In allen Fällen springt die Gewichtsgrösse, welche ich als das Normalgewicht bezeichnet habe, deutlich in die Augen.

Man erreicht aber ferner durch die Anwendung des hier in Vorschlag gebrachten titrimetrischen Systems noch den Vortheil, dass die sich daraus ergebenden Gewichtsmengen an Titersubstanz oder Untersuchungsobject höchst zweckmässige Grössen darstellen, sofern man sich für die durchgängige Anwendung von Zehntel- und Hundertel-Normallösungen entscheidet. Die zeitherige Normal-Schwefelsäure enthielt 49.0 g Schwefelsäure, die jetzige $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure würde 9.8 g Schwefelsäure im Liter enthalten. Bei der Titrirung einer Soda würden, wenn die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure direct Procente ausdrücken sollen, im ersten Falle 5.3 g ($\frac{1}{10}$ Aequivalent), im anderen 1.06 g ($\frac{1}{100}$ Molekül) abzuwägen sein. 5.3 Soda sind eine für eine Titrirprobe ganz unnütz grosse Menge, deren Neutralisation mit lästigem, leicht zu Verlusten führendem Aufschäumen verbunden ist, und die ausser allem Verhältniss zur Schärfe der angewendeten Indicatoren steht. Ebenso ist bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Jodreaction die Concentration der bisherigen $\frac{1}{10}$ Jodlösung mit 12.7 g (= $\frac{1}{10}$ Aequivalent) Jod im Liter eine unnütz grosse; die von mir angewendete $\frac{1}{100}$ Jodlösung mit 2.54 g (= $\frac{1}{100}$ Molekül) Jod im Liter zeigt bei vollster Unveränderlichkeit eine höchst angemessene Stärke.

Welche Annehmlichkeit endlich darin liegt, dass bei Innehaltung des titrimetrischen Systems sämtliche Normallösungen gleichwerthig sind, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden. Gleichviel z. B., ob man den Gehalt einer Kalilauge an Kaliumhydroxyd, oder denjenigen einer Soda an kohlensaurem Natrium, den eines schwefelsauren Ammoniaks an Ammoniak, eines Mörtels an Kohlensäure bestimmen, oder ob man den Titer einer Chamäleonlösung prüfen will, in allen diesen Fällen kann man sich derselben Oxalsäurelösung von normaler oder zehntelnormaler Stärke bedienen.

Das in meinem kleinen Lehrbuche dargelegte titrimetrische System hat sich bei nunmehr fünfjähriger Anwendung als so zweckmässig und so leichtverständlich erwiesen, dass ich trotz der dagegen erhobenen Bedenken nicht umhin kann, dasselbe immer wieder der Beachtung zu empfehlen. Wer unter Zugrundelegung dieses Systems in das Wesen der Maassanalyse eingeführt worden ist, gelangt zu einer Klarheit, die ihn selbst auf das Höchste befriedigt, und welche es ihm später auch leicht möglich macht, sich in der jetzt noch herrschenden titrimetrischen Rechnungsweise zurechtzufinden. Im Uebrigen bin ich überzeugt, dass diese Rechnungsweise im Laufe der Zeit ebenso aus den Laboratorien der chemischen Fabriken verschwinden wird, wie die alten dualistischen Formeln, die, so fest sie auch eingewurzelt waren, der veränderten theoretischen Strömung zuletzt doch weichen mussten.

Freiberg, im August 1885.

502. Clemens Winkler: Ueber einen Apparat zur raschen Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Die wiederholt und von verschiedenen Seiten (neuerdings von M. Kreuzler, diese Berichte XVII, 29) ausgesprochene Idee, sich zur Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand eines Vergleichsapparates zu bedienen, welcher die jeweiligen durch Druck- und Temperaturwechsel bedingten Veränderungen eines Gasvolumens unmittelbar zu beobachten gestattet, kann auf nachbeschriebene Weise sehr zweckmässige Verwirklichung finden: