

212. Hugo Erdmann: Ueber eine einfache Methode zur quantitativen Analyse mit Hülfe des Telefons.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Seit den Veröffentlichungen von Kohlrausch und seinen Mitarbeitern¹⁾ ist die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens feuchter Leiter zu einer so ausserordentlich schnell und bequem ausführbaren Operation geworden, dass es nahe liegt, diese Methode für die analytische Chemie zu verwerthen. In der That sind bereits hier und da Gehaltsbestimmungen wässriger Lösungen nach diesem Verfahren ausgeführt worden: so ermittelten Kohlrausch und Rose²⁾ die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts und anderer sehr schwer löslicher Salze durch Widerstandsmessung; so gewann Beckmann³⁾, als er Milch, Wein und Bier nach neueren physikalischen Methoden untersuchte, auch durch die elektrische Leitfähigkeit Anhaltspunkte für die Beurtheilung dieser Flüssigkeiten.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass in der reinen chemischen Analyse die Messung des Leitvermögens mit Vortheil zur quantitativen Bestimmung sehr ähnlicher Elemente nebeneinander verwendet werden kann und eine willkommene Ergänzung der bisherigen analytischen Methoden gerade für diejenigen Fälle darbietet, welche bei der Gewichtsanalyse mit Recht zu den schwierigsten gezählt werden.

Das reiche Material, welches bei der Untersuchung ausserordentlich verdünnter Lösungen in neuerer Zeit zu Tage gefördert worden ist, kommt hier nicht in Betracht; für analytische Zwecke muss man mit gut leitenden, concentrirteren Lösungen arbeiten, wenn die Genauigkeit der Bestimmungen nicht leiden soll. Für solche mässig concentrirten Lösungen gilt, wenn man nur Elektrolyte von sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften mit einander vergleicht, mit grosser Annäherung das vielbestrittene Bouty'sche »Gesetz der Aequivalente«⁴⁾. So fand Kohlrausch⁵⁾ z. B. bei normalen Lösungen der

¹⁾ Kohlrausch und Nippoldt, Poggendorff's Annalen 1869, 138, 280, 370; Kohlrausch und Grotrian, daselbst 1875, 154, 1, 215; Kohlrausch, daselbst 1876, 159, 233; Wiedemann's Annalen 1879, 6, 1, 145; 1885, 26, 161.

²⁾ Kohlrausch und Rose, Wiedemann's Annalen 1893, 50, 127.

³⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forensische Chemie und Pharmakognosie 1895, 367.

⁴⁾ Kohlrausch und Grotrian, Göttinger Nachrichten 1874, 417; R. Lenz, Ueber den galvanischen Widerstand verdünnter Lösungen von Verbindungen des Kaliums, Natriums, Ammoniums und des Wasserstoffes, Memoires de l'académie Imperiale des sciences de St. Petersbourg, 1879, No. 3, Seite 51; Bouty, Annales de chimie et de physique 1884, (6), 3, 12; vergl. auch Kohlrausch, Wiedemann's Annalen 1885, 26, 216 ff.

⁵⁾ Wiedemann's Annalen 1879, 6, 148.

Halogenverbindungen des Kaliums für das Leitvermögen k bei einer Temperatur von 18° folgende Zahlen¹⁾:

Chlorkalium	911	Chlorammonium	904
Bromkalium	960		
Jodkalium	976	Jodammonium	973

Dem Ammonium schliesst sich das Rubidium auf das Engste an²⁾. Normalrubidiumsalslösungen übertreffen nach meinen Beobachtungen die entsprechenden Normalkaliumsalslösungen an Leitfähigkeit nur sehr unbedeutend³⁾.

Vergleicht man nun nicht Normallösungen, sondern Lösungen von gleichem Procentgehalt, so zeigen sich natürlich bei ähnlichen Salzen um so grössere Differenzen in der Leitfähigkeit, je grösser die Unterschiede in den Molekulargewichten sind. Die Widerstände werden dann annähernd⁴⁾ proportional den Molekulargewichten: so fand Bouty⁵⁾, dass die Widerstände 5-procentiger Lösungen von Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium sich verhalten wie 1.00 : 1.47 : 2.13. Kohlrausch⁶⁾ fand in naher Uebereinstimmung mit diesen Zahlen 1.00 : 1.48 : 2.03, während das Verhältniss der Molekulargewichte $KCl : KBr : KJ$ gleich 1.00 : 1.60 : 2.23 ist.

Auf Grund dieser grossen Differenzen in der Leitfähigkeit lässt sich in Bromkalium oder in Jodkalium beigemengtes Chlorkalium quantitativ bestimmen; ebenso lässt sich in einer Mischung von Rubidiumsulfat mit Kaliumsulfat der Procentgehalt an Kaliumsalz nach diesem Prinzip ermitteln. In allen diesen Fällen ergaben meine Versuche, dass der Zuwachs der Leitfähigkeit proportional dem Gehalt an Kaliumsalz war. Dieses regelmässige Verhalten der untersuchten Salzlösungen macht die Rechnung zu einer ausserordentlich einfachen.

Wollte man für die hier in Rede stehenden analytischen Zwecke die sämmtlichen bei physikalischen Messungen üblichen Correcturen einführen, so wäre die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens sehr in Frage gestellt. Denn ganz abgesehen von der rechnerischen Unbequemlichkeit, die derartige Correcturen mit sich bringen, birgt

1) Die Zahlen sind alle mit 10^8 multiplicirt.

2) Erdmann und Köthner, über einige Doppelsalze des Rubidiums, Liebigs Annalen 1896, 294, 71 und 78.

3) Vergl. auch die freilich mit verdünnteren Lösungen erhaltenen Werthe bei H. Erdmann, Archiv f. Pharmacie 1895, 232, 29 und bei Boltwood, Zeitschr. physikal. Chemie 1897, 22, 132.

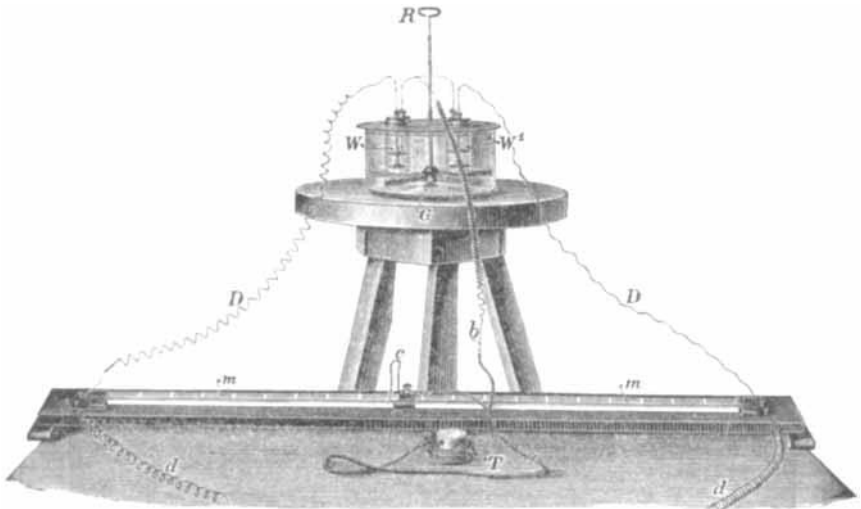
4) Schon deswegen nie genau, weil die Lösung des schwereren Salzes ja viel weniger Moleküle Salz auf die gleiche Anzahl Wassermoleküle enthält und daher entsprechend stärker dissociirt.

5) Compt. rend. 1884, 98, 140, 362.

6) Wiedemann's Annalen 1885, 26, 219.

namentlich die sehr starke Veränderlichkeit der Leitfähigkeit mit der Temperatur eine erhebliche Fehlerquelle in sich, sobald man solche difficulten Bestimmungen nach absolutem Maass in die Hände des nur im Nebenamt physikalisch thätigen Analytikers legen wollte.

Zum Glück lassen sich aber hier durch einen ganz einfachen Kunstgriff alle Correcturen eliminiren, da es sich nicht um absolute Messungen, sondern nur um Differenzbestimmungen handelt. Ich übergehe die angestellten orientirenden Versuche und beschreibe sofort diejenige Form des Apparates, welche sich mir als die zweckmässigste erwiesen hat. (Siehe Figur.)



Die Drähte *dd* führen den inducirten Strom eines kleinen, des Geräusches wegen zweckmässig im Nebenraum aufgestellten Inductionsapparates von 4 cm Rollenlänge zur Wheatstone'schen Brücke. Der Inductionsapparat wird durch ein ebenfalls im Nebenraum aufgestelltes, auf der Figur nicht sichtbares Bunsen- oder Grove-Element unter Einschaltung von 0.6–0.7 Ohm Widerstand gespeist. Der Messdraht *m* ist 1 m lang und genau calibriert. Die Drähte *DD* führen einen Zweigstrom durch die beiden Arrhenius'schen Widerstandsgefässe *W* und *W'*, cylindrische Glasgefässe von 9 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, in denen mit Platinmohr überzogene Platinscheiben in etwa 2 cm Abstand als Elektroden dienen¹⁾. Zwischen *W* und *W'* zweigt der Brückendraht *b* ab, welcher den Messdraht *m* mittels des verschiebbaren Contactes *c* berührt. In den Brückendraht *b* ist das

¹⁾ Vergl. W. Ostwald: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen (Leipzig 1893), S. 269.

Bell'sche Telephon T eingeschaltet, welches anspricht, sobald Wechselstrom durch b fließt.

Das Beobachtungszimmer muss möglichst gegen Temperaturveränderungen geschützt sein. Die empfindlichsten Theile des Apparates, die beiden Widerstandsgefässe W und W', werden dadurch auf ganz gleichmässiger Temperatur gehalten, dass man sie in ein bis zum Rande mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Glasgefäss G einsetzt, welches mit einem Rührer R und (zur Vermeidung von Verdunstungskälte) mit einem Pappdeckel versehen ist.

Zur Analyse verwende ich 1-procentige Lösungen der Salze oder Salzgemische. Diese Lösungen werden am Besten in Messkolben von Jenaer Gerätheglas hergestellt und in Gefässen von gleichem Material abgemessen und aufbewahrt. Die Gefässe müssen vor dem Gebrauch mit destillirtem Wasser ausgekocht werden. Allenfalls kann man auch ordinäres Glas anwenden, wenn man es vorher gut mit strömendem Wasserdampf reinigt¹⁾. Das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser besonders durch einen Kühler mit Zinnrohr zu destilliren, ist nicht nothwendig. Wenn man das destillirte Wasser nur immer aus derselben, schon längere Zeit im Gebrauch befindlichen Vorrathsflasche entnimmt, so veranlasst die Leitfähigkeit eines solchen Wassers nur eine kleine konstante Abweichung, die bei diesen Differenzbestimmungen auf das Resultat gar keinen Einfluss hat.

Die sonstigen Einzelheiten meines Verfahrens ergeben sich aus nachstehenden Belegen.

I. Chlorkalium neben Bromkalium.

10.00 g chemisch reines Chlorkalium werden in reinem destillirten Wasser von Zimmertemperatur zum Liter gelöst. Mit dieser 1-procentigen Lösung spült man die Gefässe W und W' sowie die darin befindlichen Platinelektroden ab, füllt in W und W' je 50 ccm davon ein, schliesst den Stromkreis und stellt den Contact c auf Tonminimum ein. Wenn man die Lösungen nicht durch unvorsichtiges Anfassen der Gefässe mit den Fingern zu stark erwärmt hat, ist die Einstellung nach wenigen Minuten constant und wiederholte Ablesungen differiren bei einiger Übung nicht mehr, als höchstens um 0.2 mm. Man nimmt das Mittel aus 2—3 Ablesungen.

Indem man nun das mit Chlorkaliumlösung gefüllte Gefäss W ganz unverändert lässt, entleert man das Gefäss W' und beschickt es mit 50 ccm einer einprocentigen Bromkaliumlösung, nachdem man

¹⁾ Die Unterlassung dieser Vorsicht würde freilich zu grossen Irrthümern führen. Schon Kohlrausch (Wiedemann's Annalen 1885, 26, 175 Anmerkung 2) machte die seitdem oft wiederholte Beobachtung, dass die Löslichkeit des Glases bei Leitfähigkeitsbestimmungen sehr störend werden kann.

vorher Elektroden und Gefäß mit derselben Lösung abgespült hat. Nachdem auch der dieser Bromkaliumlösung entsprechende Punkt am Messdraht bestimmt und auf der Skala abgelesen ist, kann man sofort eine ganze Serie von Gehaltsbestimmungen mit beliebigen Mischungen von Chlorkalium und Bromkalium folgen lassen.

Aus jeder Probe von unbekanntem Gehalt braucht man zu diesem Zwecke nur eine genau einprocentige Lösung herzustellen, 50 ccm davon in das vorher mit derselben Lösung ausgespülte Gefäß W' zu füllen¹⁾ und auf Tonminimum einzustellen. Der Gehalt an Bromkalium ergibt sich dann leicht aus folgender Rechnung.

A sei die auf der von links nach rechts calibrirten Skala von 1000 mm Länge gemachte Ablesung in Millimetern, w und w₁ seien die Widerstände in den Gefäßen W und W'. Dann ergibt sich das Verhältniss v dieser Widerstände aus der Gleichung

$$v = \frac{w}{w_1} = \frac{A}{1000 - A}$$

Mit steigendem Bromkaliungehalt des Gemisches nimmt v ab, und zwar ist die Abnahme genau proportional dem Procentgehalt.

Für die Beleganalysen wurden, um Mischlösungen von genau bekanntem Gehalt herzustellen, von den einprocentigen Lösungen von reinem Chlorkalium und Bromkalium mit der Pipette abgemessene Mengen zusammengebracht.

K Cl : K Br	A	v	K Br Berechnet	K Br Gefunden
100 : 0	651.02	1.86518	0.00 pCt.	—
99 : 1	650.60	1.86180	1.00 »	0.53 pCt.
1 : 1	606.96	1.54472	50.00 »	50.31 »
2 : 3	597.32	1.48324	60.00 »	59.96 »
1 : 9	563.27	1.28962	90.00 »	90.38 »
0 : 100	551.24	1.22820	100.00 »	—

II. Chlorkalium neben Jodkalium.

In ganz der nämlichen Weise wird Jodkalium neben Chlorkalium bestimmt: indem man den Widerstand der einprocentigen Lösung des zu prüfenden Gemisches in dem Gefäß W' mit dem Widerstand von Standardlösungen reinen Jodkaliums und Chlorkaliums vergleicht, die je 10.00 g dieser Salze im Liter enthalten. Als constanter Widerstand in dem Gefäß W diente auch hier Chlorkaliumlösung.

¹⁾ Natürlich immer ohne an dem mit Chlorkalium gefüllten Widerstandsfäß W etwas zu ändern.

KCl	KJ	A	v	KJ berechnet	KJ gefunden
100	0	651.02	1.86518	0.00 pCt.	—
99.5	0.5	650.55	1.86140	0.50 »	0.39 pCt.
1	1	579.18	1.37608	50.00 »	50.17 »
2	3	561.91	1.28255	60.00 »	59.74 »
1	9	496.09	0.98446	90.00 »	90.31 »
0	100	470.93	0.89015	100.00 »	—

In Folge der grossen Unterschiede im Leitvermögen zwischen Chlorkalium- und Jodkalium-Lösungen fallen hier, wie man sieht, die Resultate selbst bei sehr kleinen Jodkaliumgehalten der Mischung noch genauer aus, als beim Bromkalium. Ein Fehler von 0.2 Theilstriehen bei der Einstellung und Ablesung entspricht bei Bromkalium einer Abweichung von 0.19 pCt., macht aber bei Jodkalium nur 0.12 pCt. aus. Die angeführten Zahlen beweisen zur Genüge, dass auch hier die Abnahme von v dem Gehalt an dem schweren Salz genau proportional ist.

III. Kaliumsulfat neben Rubidiumsulfat.

Kohlrausch und Grotrian haben darauf aufmerksam gemacht, dass das Chlorkalium hinsichtlich seines Leitvermögens eine Ausnahmestellung einnimmt: sie fanden es besonders merkwürdig, »dass man in diesem Salze einen Körper besitzt, welcher mit Wasser gemischt fast genau in dem Maasse leitet als Theilchen von ihm im Querschnitt enthalten sind, während das Wasser sich indifferent verhält«¹⁾.

Es war daher wohl denkbar, dass nur speciell bei chlorkaliumhaltigen Lösungen, wie den unter I und II untersuchten, Δv proportional dem Chlorkaliumgehalt ist, andere Salze sich dagegen abweichend verhalten. Soweit meine bisherigen Untersuchungen reichen, gilt aber diese einfache Proportionalität allgemein für Mischungen zweier beliebiger Salze, wenn diese einander nur chemisch sehr ähnlich sind.

Durch eine grosse Anzahl von Bestimmungen, die Herr Dr. Paul Köthner auf meine Veranlassung schon vor $1\frac{1}{2}$ Jahren ausführte, ist diese Proportionalität für Gemische von Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat in einprocentigen Lösungen nachgewiesen worden²⁾. Die ersten Versuchsreihen sollen hier nicht im Einzelnen wiedergegeben werden, weil, trotz im Allgemeinen guter Uebereinstimmung, einzelne Zahlen um 1—2 pCt. von den theoretischen abwichen. Die Ursache für diese Unsicherheit unserer älteren Versuche lag darin, dass wir damals als Vergleichswiderstand w noch einen Metallwider-

¹⁾ Poggendorff's Annalen 1875, 154, 232.

²⁾ Paul Köthner: Ueber Rubidium, Inauguraldissertation Halle 1896. Seite 18—23.

stand statt des Gefässes W benutzten. Aus diesem Grunde waren wir ausserordentlich abhängig von Temperaturschwankungen. Erst als wir besondere Vorkehrungen trafen, um die Temperatur von W' ganz konstant zu erhalten ($t = 15$ Grad), erhielten wir bei Vergleichswiderständen von 30 und von 40 Ohm regelmässig gute Zahlen:

K ₂ SO ₄ :Rb ₂ SO ₄	A		Rb ₂ SO ₄ berechnet pCt.	Rb ₂ SO ₄ gefunden	
	I. bei 30 Ω	II. bei 40 Ω		I.	II.
100: 0	537.70	607.85	0.00	—	—
3: 1	518.26	589.37	25.00	25.20	24.86
3: 2	506.20	577.26	40.00	39.98	39.93
1: 1	497.66	568.72	50.00	49.78	50.09
1: 3	474.60	546.26	75.00	74.94	74.84
1: 9	459.06	531.68	90.00	90.05	89.74
0: 100	449.30	520.96	100.00	—	—

Bezüglich der Cautelen, welche diese Bestimmungen mit dem Metallwiderstand erforderten, verweise ich auf die schon oben angeführte Dissertation (Seite 22), da diese besonderen Vorsichtsmaassregeln durch die Einführung des feuchten Leiters W als Vergleichswiderstand (siehe Figur) überflüssig geworden sind. Der Widerstand des Metalls wächst mit steigender Temperatur, der Widerstand des feuchten Leiters W' nimmt mit steigender Temperatur ab; deswegen verursachte bei der früheren Anordnung jede kleine Temperaturschwankung zwei sich summirende Fehler. Der feuchte Leiter W, den ich auf eine mündliche Anregung des Hrn. Professor Ostwald in Leipzig in unseren Apparat einführte, ist nun deswegen von so grossem Vortheil, weil dieser Vergleichswiderstand von der Temperatur in ganz der nämlichen Weise abhängig ist wie w_1 , so dass die Ablesungen sofort für Normaltemperatur corrigirt erscheinen.

Wer sich etwas näher mit dem Rubidium beschäftigt, wird sofort ersehen, dass die neue Bestimmungsmethode für dieses Metall grosse Vorzüge vor den bisher zu Gebote stehenden hat. Das Kalium ist ja ein ständiger Begleiter des Rubidiums und die quantitative Scheidung beider Metalle bekanntlich ein ungelöstes Problem¹⁾. So ist man denn ohnehin auf indirecte Bestimmungen angewiesen. Die Berechnung aus dem Chlorgehalt eines Chlorkalium-Chlorrubidium-Gemisches leidet aber, wie ich schon anderer Stelle bewiesen habe²⁾, an erheblicher Unsicherheit, die durch die grosse Flüchtigkeit des Chlorrubidiums noch vermehrt wird.

Die Sulfate sind die bequemste Form, in der man die Metalle der Kaliumgruppe zur Wägung bringt. An eine solche Wägung kann

¹⁾ Vgl. H. Erdmann und P. Köthner: Ueber einige Doppelsalze des Rubidiums, Ann. d. Chem. 1897, 294, 71.

²⁾ Arch. f. Pharm. 1894, 232, 8.

sich sofort die in wenigen Minuten ausführbare Bestimmung des Leitvermögens anschliessen, nachdem man das x cg wiegende Gemisch der Sulfate in x ccm Wasser gelöst hat. Schliesslich hat man sich noch durch einen Blick in das Spectroskop von der Abwesenheit des seltenen Cäsiums zu überzeugen, wenn dieses nicht schon vorher abgetrennt wurde.

Reines Rubidiumsulfat für analytische Zwecke stelle ich durch Lösen von Rubidiummetall in verdünnter Schwefelsäure dar; mit solchem Material sind auch die oben mitgetheilten Zahlen gewonnen. Rubidiumsulfate ex metallo sind absolut chemisch und spectralanalytisch rein, wenn man das Metall nach der kürzlich gegebenen, sehr bequemen Vorschrift¹⁾ durch Destillation kalifreien Aetzzubidiums mit Magnesiumfeile darstellt.

IV. Bromkalium neben Jodkalium.

KBr: KJ	A	v	KJ berechnet	KJ gefunden
100: 0	551.24	1.22820	0.00 pCt.	—
99: 1	550.60	1.22500	1.00 »	0.95 pCt.
1: 1	514.50	1.06000	50.00 »	49.75 »
2: 3	506.40	1.02560	60.00 »	59.94 »
1: 9	480.59	0.92528	90.00 »	89.60 »
0: 100	470.93	0.89015	100.00 »	—

Ein Fehler von 0.2 Theilstrichen bei der Einstellung und Ableseung entspricht hier einer Abweichung von 0.17 pCt. im Gehalt an Jodkalium.

Die Telephonanalyse dürfte, abgesehen von den hier gegebenen Beispielen, auch noch in vielen anderen Fällen mit Vortheil anwendbar sein, wo es sich darum handelt, eine grössere Anzahl von Bestimmungen in kurzer Zeit zu erledigen. Für die Controlle einer im Fabrikbetriebe laufenden Lauge kann Messdraht und Telephon natürlich im Zimmer des Betriebsleiters aufgestellt werden. Die nöthigen Apparate kann jeder geschickte Mechaniker in kurzer Zeit anfertigen; mir hat sie Hr. Wesselhöft (Halle a. S., Jägerplatz 10) geliefert.

Zur Ausarbeitung vorstehender Methode standen mir die Hilfsmittel des hiesigen physikalischen Instituts zur Verfügung, für deren bereitwillige Ueberlassung ich dem Director des Instituts Hr. Professor E. Dorn zu herzlichem Dank verpflichtet bin.

Halle a. S., 8. Mai 1897.

¹⁾ Ann. d. Chem. 1897, 294, 56.