

suche, das Metall und seine Oberflächengebilde von der Salzhaut durch Behandlung mit verd. Säure zu befreien, werden die Bleibäume fast regelmäßig durch die sich ansetzenden Gasblasen von der Unterlage losgerissen. Dagegen gelingt die Reinigung befriedigend durch Behandlung mit Alkalilauge.

Die Bedeckung des Metalls mit einem Überzuge basischer Salze liefert nun weiterhin auch die Erklärung für die merkwürdige Form der Korrosion der Krystalliten. Sie kommt vermutlich in der Weise zustande, daß die zwischen den Ätzgruben stehenden Leisten durch Kappen aus basischem Salz vor der gleichmäßigen Abtragung durch chemischen Angriff geschützt werden. So entstehen säulenförmige Metallreste, die später im Grunde von der Seite her angegriffen werden, abfallen und so das oben erwähnte feine Metallpulver liefern.

So erscheint denn die Mitwirkung der Salzhaut als wesentlicher Faktor beim Zustandekommen der besonderen Form des Angriffs, den einheitliche Bleikrystalliten durch geeignete Reagenzien erfahren, und bei der zunächst unerwarteten ubiquitären Bleibaum-Bildung an demselben Material. Daß die Salzhaut die letztgenannte Erscheinung auch beim regulinischen Blei bedingen kann (obwohl hier auch die Bildung von Rissen durch die Disglomeration — nach der früheren Auffassung — wirksam sein kann), liegt auf der Hand.

308. Ernst Mohr: Über die Genauigkeit der Dumasschen Bestimmungsmethode des Stickstoff-Gehaltes sehr stickstoffreicher Verbindungen.

(Eingegangen am 5. September 1921.)

Bei den folgenden Betrachtungen, die durch die immer mehr zunehmende Anzahl sehr stickstoff-reicher Verbindungen veranlaßt wurden, sollen nur diejenigen Fehler und ihr Einfluß auf das Resultat der Stickstoff-Bestimmungen in Betracht gezogen werden, die bei der Substanzwägung, bei der Ablesung des Stickstoff-Volumens, der Temperatur und des Luftdruckes gemacht werden. Im allgemeinen werden die Wägungen auf 0.1 mg genau ausgeführt. Das Volumen bestimmt man meist auf 0.1 oder 0.05 ccm genau, Temperatur und Druck auf ganze Celsius-Grade bzw. Millimeter Quecksilbersäule. Diese Genauigkeit genügt zwar bei Substanzen, deren Stickstoff-Gehalt 20 oder 25% nicht allzusehr übersteigt, bei wesentlich stickstoff-reicheren Verbindungen aber nicht. Da diesem Punkt, wie es scheint,

nicht immer die nötige Aufmerksamkeit geschenkt wird, ist es vielleicht nicht überflüssig, näher hierauf einzugehen.

Zunächst soll die Methode besprochen werden, bei der der Stickstoff nach der Sättigung mit Wasserdampf gemessen wird. Die abgewogene Substanzmenge sei S mg, die aus ihr gewonnene, feucht gemessene Stickstoff-Menge zeige bei der Temperatur t , ausgedrückt in Celsius-Graden, und dem Druck P das Volumen V ccm. Der Stickstoff-Gehalt eines Kubikzentimeters feuchten Stickstoffs sei unter diesen Bedingungen D mg pro ccm. Dann ist — unter der Voraussetzung völlig genauer Messung aller Bestimmungsstücke — der Stickstoff-Gehalt N der analysierten Substanz, ausgedrückt in Prozenten,

$$N = \frac{V \cdot D}{S} \cdot 100 \quad \dots \quad (1).$$

Bezeichnet man die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t mit w , so ist

$$D = 1.2505 \cdot \frac{P-w}{760} \cdot \frac{273}{273+t} \text{ mg pro ccm} \quad \dots \quad (2).$$

Werden bei der Messung der Bestimmungsstücke S , t , P und V die Fehler ΔS , Δt , ΔP und ΔV gemacht, so erhält man statt des streng richtigen Wertes N den fehlerhaften $N' = N + \Delta N$. Geht man von der Celsius-Skala zur absoluten über und zieht alle Konstanten (760; 273; 1.2505 und 100) in eine einzige zusammen, so erhält man aus (1) und (2)

$$N' = N + \Delta N = \frac{(V + \Delta V) \cdot \left[(P + \Delta P) - \left(w + \Delta T \frac{dw}{dT} \right) \right]}{(S + \Delta S) \cdot (T + \Delta T)} \cdot \text{konst.} \quad (3).$$

Hier bedeutet $\frac{dw}{dT}$ die Änderung der Wasserdampf-Tension mit der Temperatur, ausgedrückt in Millimetern Quecksilbersäule pro Celsius-Grad¹⁾. Aus Gleichung (3) folgt (4), und aus dieser mit hinreichender Annäherung Gleichung (5):

$$N + \Delta N = \frac{\frac{V \cdot (P-w)}{S \cdot T} \cdot \text{konst.} \cdot \left(1 + \frac{\Delta V}{V} \right) \cdot \left(1 + \left[\Delta P - \Delta T \frac{dw}{dT} \right] \cdot \frac{1}{P-w} \right)}{\left(1 + \frac{\Delta S}{S} \right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right)} \quad (4).$$

$$\Delta N = N \cdot \frac{\Delta V}{V} - N \cdot \frac{\Delta S}{S} + N \cdot \frac{\Delta P}{P-w} - N \cdot \Delta T \left(\frac{1}{T} + \frac{dw}{dT \cdot (P-w)} \right) \quad (5).$$

Der Fehler ΔN im Ergebnis der Stickstoff-Bestimmung setzt sich nach Gleichung (5) aus vier Einzelfehlern zusammen, die im Folgenden

¹⁾ Eine Tabelle dieser Größe s. bei Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, S. 156.

den mit $F(\Delta V)$, $F(\Delta S)$, $F(\Delta P)$ und $F(\Delta T)$ bezeichnet werden sollen. $F(\Delta V)$ kann man mittels Gleichung (1) noch weiter umformen:

$$F(\Delta V) = N \frac{\Delta V}{V} = \Delta V \frac{D}{S} \cdot 100 \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

In der Tabelle I sind die vier Einzelfehler für verschiedene Werte von N berechnet und zwar unter der Voraussetzung, daß $S = 100 \text{ mg}^1$, $t = 18^\circ$, $P = 750 \text{ mm}$, $\Delta S = 0.1 \text{ mg}$, $\Delta V = 0.05 \text{ ccm}$, $\Delta P = 1.0 \text{ mm}$ und $\Delta T = 0.5^\circ$ ist.

Tabelle I.

	$N = 20 \%$	40%	60%	80%
$F(\Delta S)$	0.020 %	0.040 %	0.060 %	0.080 %
$F(\Delta V)$	0.057 »	0.057 »	0.057 »	0.057 »
$F(\Delta P)$	0.027 »	0.054 »	0.082 »	0.109 »
$F(\Delta T)$	0.048 »	0.095 »	0.143 »	0.191 »

Mittels dieser Tabelle, besser natürlich noch mittels Gleichung (5) und (6), kann man in jedem einzelnen Falle berechnen, wie groß man die zu analysierende Substanzmenge wählen und wie genau man Volumen, Druck und Temperatur bestimmen muß, wenn die aus diesen Fehlerquellen entspringende Unsicherheit des Endresultates einen bestimmten Betrag, etwa 0.10% oder 0.15%, nicht übersteigen soll. Bei diesen Überlegungen muß man natürlich den ungünstigen Fall ins Auge fassen, daß die aus den oben angeführten vier Fehlerquellen stammenden Einzelfehler sich summieren oder nur sehr unvollständig kompensieren. Denn man will ja mit nur einer oder höchstens zwei Stickstoff-Bestimmungen und, wenn irgend möglich, mit nur je einer Volumen-, Druck- und Temperatur-Bestimmung ein zuverlässiges Analysenresultat gewinnen.

$F(\Delta P)$ und $F(\Delta T)$ sind, wie Tabelle I zeigt, bei stickstoffreichen Substanzen ziemlich groß. Es ist dringend nötig, zu beachten, daß man diese beiden Fehler nicht durch Vergrößerung der zu analysierenden Substanzmenge S vermindern kann (vergl. Gl. (5)). Hier hilft also nur eine Steigerung der Genauigkeit der Druck- und Temperatur-Bestimmung, wenn irgend möglich, auf $\pm 0.2 \text{ mm}$ bzw. $\pm 0.1^\circ$.

¹⁾ Hiermit soll natürlich nicht gesagt sein, daß 100 mg Substanz in allen Fällen zur Analyse genüge, sondern nur, daß 100 mg die unterste Grenze ist, unter die man, wenn irgend möglich, nicht hinuntergehen soll.

Die Tabelle I zeigt ferner, daß nur $F(\Delta S)$, $F(\Delta P)$ und $F(\Delta T)$, aber nicht $F(\Delta V)$, mit wachsendem N zunehmen¹⁾, was man ja auch aus den Gleichungen (5) und (6) direkt entnehmen kann. Andererseits zeigen diese beiden Gleichungen, daß nur $F(\Delta V)$ und $F(\Delta S)$ von S abhängen, aber nicht $F(\Delta P)$ und $F(\Delta T)$. Das heißt also, daß nur $F(\Delta V)$ und $F(\Delta S)$ unangenehm groß werden, wenn man zu wenig Substanz zur Analyse verwendet, und daß man nur diese beiden Einzelfehler durch Vergrößerung von S auf ein erträgliches Maß herunterdrücken kann. Wie man aus Tabelle I ersieht, wird schon bei Verwendung von 100 mg Substanz $F(\Delta S)$ und $F(\Delta V)$ ziemlich groß, wenn die betr. Substanz sehr stickstoff-reich ist; verwendet man, was in solchen Fällen manchmal leider geschieht, wesentlich weniger Substanz (etwa nur 50 mg) zur Analyse, so wird, wenn z. B. $N=80\%$ ist, $F(\Delta S)$ gleich 0.160 % und $F(\Delta V)$ gleich 0.113 %. So geringe Mengen so stickstoff-reicher Substanzen in der gewöhnlichen Weise nach Dumas zu analysieren, ist also unnütze Substanzverschwendung. Denn ein so gewonnenes Analysenresultat hat auch dann keine Beweiskraft, wenn es mit der zu erwartenden Zahl sehr gut übereinstimmt, da es vielleicht nur ein Zufallstreffer ist. Verfügt man in

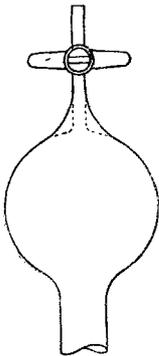


Abb. 1.

solchen Fällen nur über so geringe Substanzmengen, so analysiere man sie nach der Preglschen Methode. Die Verwendung von 100 mg oder mehr Substanz führt bei der Analyse sehr stickstoff-reicher Verbindungen zu Unbequemlichkeiten; denn die gewöhnlich benutzten Apparate sind unbrauchbar für die Ansammlung so großer Stickstoff-Mengen. In solchen Fällen hat sich eine birnenförmige Erweiterung (vergl. Abb. 1) am oberen Ende des Stickstoff-Ansammlungsapparates bewährt. Eine Birne von 110 oder 120 ccm Inhalt wird wohl meist genügen. Die verhältnismäßig große Oberfläche der Kalilauge und die Möglichkeit des Umschüttelns bietet Gewähr für rasche und vollständige Absorption der Kohlensäure. Die birnenförmige Gestalt des oberen Endes des Stickstoff-Ansammlungsapparates ist besser, als die in Abb. 1 punktiert eingezeichnete kugelförmige. Denn die letztere

¹⁾ Der Ausdruck $F(\Delta V) = N \cdot \frac{\Delta V}{V}$ sagt nicht aus, daß $F(\Delta V)$ der Größe N proportional ist; denn auch V , das bei der Analyse gewonnene Volumen Stickstoff, ist dem Stickstoff-Gehalt N der analysierten Substanz proportional. Außerdem ist V abhängig von Druck und Temperatur, was in der Gleichung $F(\Delta V) = \Delta V \cdot \frac{D}{S} \cdot 100$, der rechten Hälfte der Gleichung (6), zum Ausdruck kommt.

hat den Nachteil, daß manchmal beim Umfüllen des Stickstoffs in das Meßrohr in der Nähe des Scheitels der Kugel Gasbläschen vereinzelt oder in Form von Schaum hängen bleiben. Selbstverständlich muß das sog. Niveaugefäß von angemessener Größe sein. Es liegt nahe, die Ablesung des Volumens großer Stickstoff-Mengen (von 45 bis etwa 120 ccm) dadurch zu verbessern, daß man das Gas in Meßrohre vom Kaliber der bisher verwendeten (Zehntelkubikzentimeter-Teilung) füllt, an deren oberes Ende eine kugelförmige oder sphärozyllindrische Erweiterung von 40 bzw. 80 ccm Inhalt angeblasen ist (vergl. Abb. 2 und 3). Die bei A beginnende Teilung braucht nur den Bereich von 40 bis etwa 90 ccm (bzw. von 80 bis etwa 130 ccm) zu umfassen. Meßrohre dieser Art habe ich zu der Zeit, als ich noch experimentell



Abb. 2.

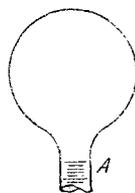


Abb. 3.

arbeiten konnte, leider nicht mehr anfertigen lassen und erproben können. In Ermangelung solcher Rohre kann man sich natürlich mit zwei oder drei kleineren von je 40 oder 50 ccm Inhalt oder mit einem einzigen von größerer lichter Weite und entsprechend größerem Inhalt behelfen. Damit vergrößert man aber ΔV , erreicht also nicht oder nur unvollkommen das angestrebte Ziel. Daß die Teilungen aller Eudiometer, ganz gleichgültig ob groß oder klein, nachgeprüft werden müssen, ist selbstverständlich; aber ebenso selbstverständlich wird es in mindestens 99 von 100 Fällen unterlassen.

Nun noch eine Bemerkung über die Analyse stickstoff-arter Verbindungen ($N < 5\%$). Man begegnet manchmal der irrtümlichen Ansicht, daß bei stickstoff-armen Verbindungen, die ja nur ein kleines Stickstoff-Volumen liefern, ein kleiner Ablesefehler bei der Volumen-Bestimmung eine verhältnismäßig große Unsicherheit ins Resultat bringe, mit anderen Worten: daß man bei stickstoff-armen Verbindungen mit Rücksicht auf die relative Unsicherheit der Volumen-Bestimmung größere Substanzmengen verwenden müsse, als bei stickstoff-reicheren. Gleichung (5) und Tabelle I lassen den Irrtum deutlich erkennen. $F(\Delta V)$ ist eben nicht eine Funktion von $\frac{\Delta V}{V}$ schlechtweg, sondern eine Funktion des Produktes $N \cdot \frac{\Delta V}{V}$.

Im Anschluß an diese Überlegungen möge nun noch der Fall betrachtet werden, daß der Stickstoff nicht in feuchtem, sondern in trockenem Zustande, z. B. über 50-proz. Kalilauge, gemessen wird. Dann ist (vergl. Gleichung (1) und (2))

$$N = \frac{V}{S} \cdot 1.2505 \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot 100 \dots (7).$$

Hieraus ergibt sich auf Grund einer Überlegung, analog der oben mitgeteilten,

$$F'(\Delta P) = N \cdot \frac{\Delta P}{P} \dots (8)$$

und

$$F'(\Delta T) = -N \cdot \frac{\Delta T}{T} \dots (9).$$

$F'(\Delta S)$ und $F'(\Delta V)$ sind genau so groß, wie $F(\Delta S)$ und $F(\Delta V)$ in den vorhergehenden Berechnungen ¹⁾.

Wählt man für die Berechnung einiger orientierender Werte von $F'(\Delta P)$ und $F'(\Delta T)$ dieselben Grundlagen, die der Tabelle I zugrunde liegen, das sind die Größen $P = 750$ mm, $\Delta P = 1.0$ mm, $t = 18^\circ$ und $\Delta T = 0.5^\circ$, so erhält man:

Tabelle II.

	N = 20 %	40 %	60 %	80 %
$F'(\Delta P)$	0.027 %	0.053 %	0.080 %	0.107 %
$F'(\Delta T)$	0.034 »	0.069 »	0.103 »	0.137 »

Wie der Vergleich der Tabellen I und II zeigt, ist $F'(\Delta P)$ (Gleichung (8)) nahezu ebenso groß, wie $F(\Delta P)$; d. h. also, die Unsicherheit, die durch Fehler bei der Druckbestimmung in das Analysenergebnis kommen, sind fast unabhängig davon, ob man den Stickstoff über reinem Wasser oder über 50-proz. Kalilauge mißt. Dagegen ist in letzterem Falle (Messung über konz. Kalilauge) der Einfluß der Temperaturbestimmungsfehler auf das Endresultat kleiner, als bei der Messung des Stickstoffs über reinem Wasser. Trotzdem dürfte gerade bei sehr stickstoff-reichen Substanzen die Messung des Stickstoffs über konz. Kalilauge weniger empfehlenswert sein, als die über reinem Wasser, weil die Messung im Schiffschen Azotometer infolge des meist ziemlich großen Querschnitts desselben, infolge Schaumbildung

¹⁾ Mit Rücksicht auf Gleichung (7) kann die irrtümliche Vermutung entstehen, daß die Fehler auch dann nach Gleichung (8) und (9) zu berechnen sind, wenn man das Volumen des Stickstoffs über reinem Wasser abliest (Ablesung nach Gattermann), als Druck aber nicht den Luftdruck P , sondern den Partialdruck P_N des Stickstoffs, berechnet nach der Formel $P_N = P - w$, in Rechnung stellt (Rechnung mit der Küsterschen Tabelle). Der Irrtum liegt darin, daß man übersieht, daß eben schon mit der Größe w ein Temperaturfehler in die Rechnung gebracht wird. Die Fehler der soeben skizzierten Methode sind also nach den Gleichungen (5) und (6) und nach der Tabelle I zu berechnen.

auf der Kalilauge usw. wohl nicht so genau ist, wie die von Gattermann beschriebene Messung über reinem Wasser.

Gattermann gibt in seiner vortrefflichen Anleitung zur Dumaschen Stickstoff-Bestimmung (Praxis des organischen Chemikers, S. 94) an, daß es genüge, den Druck auf ganze Millimeter und die Temperatur auf ganze Grade abzulesen. Die bekannte Gattermannsche Tabelle zur Berechnung der volumetrischen Stickstoff-Bestimmungen gibt ferner zur Reduktion der Barometer-Ablesung auf 0° eine Anleitung, die auch auf eine Vernachlässigung der Zehntel-Millimeter hinausläuft. Küster vertritt in seinen logarithmischen Rechentafeln (S. 60—61) denselben oder fast denselben Standpunkt.

Diese Abrundungen erleichtern und vereinfachen die Berechnung der Analyse allerdings sehr, sind aber in der hier erwähnten, etwas primitiven Form nur bei Substanzen mit nicht mehr als etwa 25 % Stickstoff am Platze. Das von Küster angeführte Beispiel zeigt, daß die dort offenbar absichtlich gewählte, unzweckmäßige Art der Vernachlässigung von 0.5° und 0.5 mm bei einer Substanz mit 60 % Stickstoff das Analysenresultat um 0.14 % verfälscht, bei 80 % sogar um 0.19 %. Das sind natürlich ganz unzulässig große Fehler.

Ein sehr einfaches und recht genaues Rechenverfahren, durch welches die lästigen Interpolationen wesentlich vermindert werden, ergibt sich auf Grund folgender Überlegungen. Zunächst ist zu beachten, daß man die Temperatur- und Druck-Ablesungen immer in **gleicher** Richtung abrunden muß; d. h. beide müssen nach oben oder beide nach unten abgerundet werden. Denn nur bei diesem Verfahren kompensieren sich die durch die Abrundung in die Rechnung eingeschleppten Fehler gegenseitig ganz oder wenigstens zum Teil. Ferner muß man, wenn irgend möglich, so abrunden, daß die Anzahl der bei der Abrundung hinzugefügten oder abgezogenen Zehntel-Millimeter etwa dreimal so groß ist, wie die Anzahl der hinzugefügten oder abgezogenen Zehntelgrade. In dem von Küster angeführten Beispiele (13.5° und 745.5 mm) rundet man daher zweckmäßig entweder nach oben auf 14.0° und 747.0 mm oder (ebenso gut) nach unten auf 13.0° und 744.0 mm ab. Diese Abrundungen verfälschen hier den D-Wert $\left(D = 1.2505 \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{T} \right)$ nur um 0.25 bzw. 0.27 ‰, die unzweckmäßige Küstersche Abrundung (auf 13.0° und 746.0 mm) hingegen um 2.4 ‰, also fast um zehnmal mehr.

So schön und einfach, wie in diesem Falle, verläuft die Abrundung natürlich nicht immer; z. B. ergibt das Wertepaar 13.4° und 745.6 mm die beiden bequemeren Wertepaare 13.0° und 744.4 mm

bezw. 14.0° und 747.4 mm. Überhaupt fällt bei dieser Abrundungsart (0.3 mm pro 0.1°) in der Zahl, die die Druckgröße angibt, die Ziffer rechts neben dem Komma bei der Abrundung nach oben immer genau ebenso groß aus, wie bei der Abrundung nach unten (vergl. im obigen Beispiel 744.4 und 747.4 mm). Hieraus und aus dem Grundsatz, daß eine kleine Abrundung besser ist, als eine größere, ergibt sich folgende Regel: Man rundet zunächst die Temperaturangabe nach oben oder nach unten um τ ¹⁾ auf ganze Grade ab je nachdem, welche Abrundung die kleinere ist, und verändert dann die Druckangabe um $3 \cdot \tau$ mm²⁾ in demselben Sinne, wie die Temperaturangabe. Mit diesem Verfahren erreicht man also, daß wenigstens die Temperaturangabe immer auf ganze Grade abgerundet wird, die Druckangabe im allgemeinen jedoch nicht, oder wenigstens nur in zufällig besonders günstigen Fällen. Die Berechnung des D-Wertes (vergl. Gleichung (2)) oder seines Logarithmus aus den Stickstoff-Tabellen durch Interpolation wird auf diesem Wege wesentlich vereinfacht.

Das Abrundungsverhältnis $A = 3.0$, d. h. die Abrundung der Druckangabe um $3.0 \cdot 0.1$ mm für jeden Zehntelgrad Temperatur-Abrundung ist natürlich nur ein Näherungswert, der von Temperatur und Druck abhängt. Eine weitere Verbesserung der Abrundung erzielt man daher auf folgendem Wege: Im einfachsten Falle, d. h. bei der Rechnung mit der Küsterschen Tabelle, ist $A = \frac{P}{T}$, liegt also für die Orte, deren mittlerer Barometerstand etwa 750 mm ist, meist zwischen den Grenzen 2.45 und 2.72, im Mittel bei 2.6. Bei Benutzung der Gattermannschen Tabelle ist $A = \frac{P-w}{T} + \frac{dw}{dT}$, liegt also für die oben bezeichneten Orte zwischen 3.17 und 3.92, im Mittel bei 3.5. Zur Erleichterung der zur Abrundung nötigen Rechnungen mögen folgende Tabellen dienen, die die zusammengehörigen Abrundungen von Temperatur und Druck enthalten.

Tabelle III. $A = 2.6$ (für die Rechnung mit den Küsterschen Tabellen).

0.1°	0.2°	0.3°	0.4°	0.5°	0.6°	0.7°	0.8°	0.9°
0.3	0.5	0.8	1.0	1.3	1.6	1.8	2.1	2.3 mm.

Tabelle IV. $A = 3.5$ (für die Rechnung mit den Gattermannschen Tabellen).

0.1°	0.2°	0.3°	0.4°	0.5°	0.6°	0.7°	0.8°	0.9°
0.4	0.7	1.1	1.4	1.8	2.1	2.5	2.8	3.2 mm.

¹⁾ τ ist ein echter Dezimalbruch.

²⁾ Etwas genauer ist wohl meist $2.6 \cdot \tau$ mm bzw. $3.5 \cdot \tau$ mm je nachdem, ob man mit der Küsterschen oder der Gattermannschen Tabelle rechnet; vergl. den folgenden Absatz mit den Tabellen III und IV.

An einem Orte, wo der Luftdruck im Mittel 710 mm beträgt (d. i. etwa 500—550 m über dem Meere), verwendet man das Abrundungsverhältnis $A = 2.4$ bei Benutzung der Küsterschen Tabellen und $A = 3.4$ bei den Gattermannschen Tabellen. Die in diesem Falle erwünschten kleinen Hilfstabellen kann man sich nach dem Muster der Tabellen III und IV leicht selbst berechnen.

Es ist klar, daß man durch diese Abrundungen zu den vorher schon besprochenen Fehlern $F(\mathcal{A}V)$, $F(\mathcal{A}S)$, $F(\mathcal{A}P)$ und $F(\mathcal{A}T)$ noch einen neuen hinzufügt, der jedoch bei Benutzung der Tabellen III und IV in den meisten Fällen kaum mehr ausmachen dürfte, als eine Vergrößerung von $\mathcal{A}P$ um etwa 0.2—0.3 mm. Das bedeutet also bei einer Substanz mit 80 % Stickstoff eine Verfälschung des Analysenergebnisses um etwa 0.03 % Stickstoff.

Befolgt man die oben angegebene Abrundungsregel, so braucht man von den Tabellen III und IV nur die linke Hälfte (von 0.1—0.5°). Die rechte Hälfte (von 0.6—0.9°) ist aus folgendem Grunde hinzugefügt. Hat man z. B. mit den Küsterschen Tabellen eine Analyse mit dem Wertepaar 13.7° und 745.8 mm zu berechnen, so könnte man nach der oben angegebenen Regel das bequemere Wertepaar 14.0° und 746.6 mm wählen. Rundet man hier aber nicht nach oben, sondern nach unten ab, so erhält man das noch bequemere Wertepaar 13.0° und 744.0 mm. Allerdings kann diese letztere Abrundung etwas weniger genau ausfallen, als die erstere, weil bei dem hier verwendeten, nur angenähert richtigen Abrundungsverfahren eine größere Abrundung im allgemeinen weniger genau ist, als eine kleinere. Im vorliegenden Falle sind zufällig beide Werte gleich genau.

Wann die Benutzung der rechten Hälften der Tabellen III und IV zu einem besonders bequemen Wertepaar führt, ergibt sich aus folgender Überlegung: Wenn man ein Wertepaar T und P nach der obigen Regel einmal nach oben abrundet (T_o, P_o) und dann nach unten (T_u, P_u), so ist, wie man leicht beweisen kann, $P_o - P_u = A$ mm. Da im obigen Beispiel, wo $A = 2.6$ ist, die Abrundung nach oben den Druck 746.6 mm ergibt, muß die Abrundung nach unten $746.6 - 2.6 = 744.0$ mm ergeben. In der Tat ist $745.8 - 0.7 \cdot 2.6 = 744.0$ mm.

Kürzlich wurden in diesen Berichten einige Stickstoff-Bestimmungen in der üblichen, kurzen Weise ohne Zusätze veröffentlicht, so daß der Leser annehmen muß, daß der mitgeteilte Druck der des mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffs sei. Das ist aber offenbar nicht der Fall. Aus dem mitgeteilten Analysenergebnis folgt mit Sicherheit, daß der angegebene Druck der des trocknen Stickstoffs ist. Der Autor hatte also entweder das Gas über 50-proz. Kalilauge abgelesen und

in diesem Falle den Luftdruck natürlich ohne irgend einen Abzug mitgeteilt, oder er hatte das Gasvolumen über reinem Wasser abgelesen und als Druck den Luftdruck, vermindert um die Tension des Wasserdampfes, angegeben. Bei den Analysendaten war aber weder das eine noch das andere vermerkt. Damit solche Fälle, die nur unnütze Arbeit machen und Verwirrung anrichten können, sich nicht wiederholen, empfiehlt es sich, eine Übereinkunft zu treffen und in irgend einer zweckmäßigen Weise, z. B. in den Publikationsanweisungen der Deutschen Chemischen Gesellschaft alljährlich zu veröffentlichen.

Diese Übereinkunft sollte etwa vorschlagen, daß bei den Analysendaten der ohne weitere Angabe mitgeteilte Druck immer die Summe der Partialdrucke des Stickstoffs und des Wasserdampfes über reinem Wasser bedeuten soll (Gattermannsche Methode und Gattermannsche Tabellen), daß dagegen jede andere Bedeutung der Druckangabe durch einen kurzen Zusatz unzweideutig angegeben werden muß; z. B. »15.7 ccm N über 50 proz. KOH; 747.5 mm« oder »15.7 ccm trockn. N; 747.5 mm«. Es ist ferner sehr erwünscht, daß in diese Übereinkunft die Aufforderung aufgenommen wird, unter allen Umständen alle Druckangaben reduziert auf 0° zu veröffentlichen. Diese Reduktion ist äußerst einfach. Die Anweisungen und Tabellen sind in Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik, im Ostwald-Lutherschen Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen und in Küsters Logarithmischen Rechen tafeln (S. 61) angegeben. In vielen Fällen genügt die von Kohlrausch vorgeschlagene Korrektion nach der Formel $P_0 = P_t - \frac{t}{8}$ mm, wo t die in Celsius-Graden ausgedrückte Temperatur des Barometers bedeutet.