

Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten.

Zweite Mittheilung.¹⁾

Von Dr. Kreitling.

In Folge der von verschiedenen Seiten, so auch von Herrn G. Lunge (Seite 936, Jahrgang 1900 dieser Zeitschrift) gemachten Einwendungen habe ich mich, wie schon in Aussicht gestellt, entschlossen, die Versuche über die Frage der Benutzung von Schwimmern bei Büretten auch auf die sogen. Kugelschwimmer auszudehnen.

Bei der Herstellung dieser Schwimmer habe ich die auf Seite 48 der Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden von G. Lunge beschriebenen und bildlich dargestellten Schwimmer dieser Art zum Muster genommen, ich muss jedoch bemerken, dass ich in der „Art des Schwimmens“ etwas von der Zeichnung habe abweichen müssen. Wenn gleich ich es für möglich halte, dass ein Schwimmer in der angegebenen Weise schwimmt, d. h. eigentlich in der Flüssigkeit in der Schwebe ist, so scheint mir doch seine Stellung wegen des übergrossen Einflusses der Temperatur allzu veränderlich, so dass die Anwendung eines solchen Schwimmers sehr erschwert ist und besondere Vorsichtsmaassregeln erfordert. Meines Erachtens ist der Schwimmer besser nur so zu beschweren, dass die Kuppe der oberen Aufblasung die Oberfläche der Flüssigkeit berührt, ja sogar noch etwas durchbricht, d. h. dass er tatsächlich schwimmt und nicht in der Flüssigkeit schwebt.

Es wurden dieselben Büretten (No. 5, 6, 7 und 8), wie bei den früheren Versuchen (l. c. S. 830) benutzt, und, um vergleichbare Werthe zu gewinnen, Kugelschwimmer mit gleichen oder angenähert gleichen Dimensionen, wie die seiner Zeit benutzten Erdmann'schen gewählt. Die Abmessungen der Büretten und Kugelschwimmer waren folgende:

Bürette No. 5.

Gesamttinhalt 100 ccm, getheilt in $\frac{1}{2}$ ccm,
lichte Weite 16,84 mm.

Zugehörige Schwimmer:

No.	1	2	3
Durchmesser in mm	15,73 [15,70]	14,78 [14,75]	14,23 [14,30] *

¹⁾ (Erste Mittheilung Seite 829 ff. des Jahrganges 1900 dieser Zeitschrift).

* Die in [] befindlichen Zahlen sind die Durchmesser der entsprechenden seiner Zeit benutzten Erdmann'schen Schwimmer.

Bürette No. 6.

Gesamttinhalt 100 ccm, getheilt in $\frac{1}{5}$ ccm,
lichte Weite 13,80 mm.

Zugehörige Schwimmer:

No.	1	2	3
Durchmesser in mm	12,65 [12,70]	12,53 [12,60]	11,17 [11,25] *

Bürette No. 7.

Gesamttinhalt 50 ccm, getheilt in $\frac{1}{10}$ ccm,
lichte Weite 10,84 mm.

Zugehörige Schwimmer:

No.	1	2	3
Durchmesser in mm	10,50 [10,55]	9,85 [10,00]	8,93 [8,95] *

Bürette No. 8.

Gesamttinhalt 25 ccm, getheilt in $\frac{1}{10}$ ccm,
lichte Weite 8,46 mm.

Zugehörige Schwimmer:

No.	1	2	3
Durchmesser in mm	8,20 [8,25]	7,93 [7,95]	5,98 [6,00] *

Die Länge der Schwimmer zu variiren habe ich, da ich dies nach den Erfahrungen der früheren Versuche für nicht wesentlich hielt, unterlassen. Die Anordnung der Versuche ist dieselbe wie früher. Die nebenstehende Zusammenstellung enthält die Prüfungsergebnisse.

Es muss zunächst hervorgehoben werden, dass nach der Gegenüberstellung der betreffenden Fehlerermittelungen die Prüfungen ohne Schwimmer früher und jetzt fast völlig übereinstimmende Ergebnisse gezeigt haben; eine Folge gleichmässigen Reinigens und ein Beweis dafür, dass die Benetzung der Büretten bei den Versuchen früher und jetzt eine gleiche gewesen ist, ein Beweis aber auch dafür, dass es keine Schwierigkeiten macht, ohne besondere Hilfsmittel, lediglich durch sorgfältige Einstellung des Meniskus auf die Marke zu allen Zeiten und unter allen Umständen ausreichende Prüfungsergebnisse zu erhalten, mithin also auch in der Praxis mit Büretten völlig einwandfreie Abmessungen vorzunehmen. Es ist daher auch anzunehmen, dass die Fassungsräume der Büretten, da ihre Prüfung unabhängig von allen weiteren Factoren erfolgt ist, den bei der Prüfung ohne Schwimmer ermittelten Werthen entsprechen. Hiervon abweichende, nach anderen Methodengefundene Werthe sind, da die angewandten Hilfsmittel (Schwimmer) nur unberechenbare Fehlerquellen bilden, unbedingt mit Misstrauen aufzufassen.

Bürette No. 5.

Theil- ab- schnitt	Prüfung ohne Schwimmer			Prüfung mit Schwimmer No. 1 $\Delta = 1,11$ mm			Prüfung mit Schwimmer No. 2 $\Delta = 2,06$ mm			Prüfung mit Schwimmer No. 3 $\Delta = 2,61$ mm		
	Fehler in cmm	Mittel I	Mittel der früheren Be- obach- tungen	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II
0—20	+ 59 + 61	+ 60	+ 62	+ 13 + 28	— 47 — 32	+ 21	+ 70 — 4	+ 10 — 64	+ 33	+ 65 + 4	+ 5 — 56	+ 35
0—40	+ 36 + 46	+ 41	+ 38	— 23 — 60	— 64 — 101	— 41	+ 11 — 74	— 30 — 115	— 31	+ 3 — 19	— 38 — 60	— 8
0—60	+ 96 + 93	+ 94	+ 87	+ 59 + 71	— 35 — 23	+ 65	+ 58 + 47	— 36 — 47	+ 53	+ 75 + 2	— 19 — 92	+ 39
0—80	+ 211 + 206	+ 208	+ 198	+ 162 + 143	— 46 — 65	+ 153	+ 150 + 146	— 58 — 62	+ 148	+ 156 + 95	— 52 — 113	+ 126
0—100	+ 167 + 159	+ 163	+ 162	+ 108 + 83	— 55 — 80	+ 96	+ 92 + 114	— 71 — 49	+ 103	+ 83 + 54	— 80 — 109	+ 68
				1				2				3

Bürette No. 6.

Theil- ab- schnitt	Prüfung ohne Schwimmer			Prüfung mit Schwimmer No. 1 $\Delta = 1,15$ mm			Prüfung mit Schwimmer No. 2 $\Delta = 1,27$ mm			Prüfung mit Schwimmer No. 3 $\Delta = 2,63$ mm		
	Fehler in cmm	Mittel I	Mittel der früheren Be- obach- tungen	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II
0—20	+ 14 + 19	+ 16	+ 20	+ 7 + 8	— 9 — 8	+ 8	— 33 + 1	— 49 — 15	— 16	+ 16 + 16	± 0 ± 0	+ 16
0—40	— 2 + 13	+ 6	+ 11	— 10 — 6	— 16 — 12	— 8	— 68 — 28	— 74 — 34	— 48	± 0 + 20	— 6 + 14	+ 10
0—60	+ 15 + 24	+ 20	+ 26	+ 19 + 3	— 1 — 17	+ 11	— 37 + 7	— 57 — 13	— 15	— 6 — 13	— 26 — 33	— 9
0—80	+ 55 + 59	+ 57	+ 65	+ 78 + 56	+ 21 + 1	+ 67	+ 10 + 69	— 47 + 12	+ 40	+ 46 + 57	— 11 ± 0	+ 52
0—100	+ 94 + 99	+ 97	+ 102	+ 125 + 103	+ 28 + 6	+ 114	+ 81 + 106	— 16 + 9	+ 94	+ 96 + 104	— 1 + 7	+ 100
				4				5				6

Bürette No. 7.

Theil- ab- schnitt	Prüfung ohne Schwimmer			Prüfung mit Schwimmer No. 1 $\Delta = 0,34$ mm			Prüfung mit Schwimmer No. 2 $\Delta = 0,99$ mm			Prüfung mit Schwimmer No. 3 $\Delta = 1,91$ mm		
	Fehler in cmm	Mittel I	Mittel der früheren Be- obach- tungen	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II
0—10	+ 10 + 6	+ 8	+ 5	— 14 — 5	— 22 — 13	— 10	+ 6 — 10	— 2 — 18	— 2	+ 12 + 7	+ 4 — 1	+ 10
0—20	— 12 — 11	— 12	— 14	— 34 — 25	— 22 — 13	— 30	— 16 — 25	— 4 — 13	— 21	— 6 — 9	+ 6 + 3	— 8
0—30	— 20 — 19	— 20	— 21	— 51 — 42	— 31 — 22	— 47	— 16 — 33	+ 4 — 13	— 25	— 18 — 22	+ 2 — 2	— 20
0—40	— 31 — 32	— 32	— 38	— 42 — 52	— 10 — 20	— 47	— 42 — 45	— 10 — 13	— 44	— 36 — 32	— 4 ± 0	— 34
0—50	— 14 — 23	— 19	— 22	— 33 — 5	— 14 + 14	— 19	— 21 — 35	— 2 — 16	— 28	— 13 — 19	+ 6 ± 0	— 16
				7				8				9

Bürette No. 8.

Theil- ab- schnitt	Prüfung ohne Schwimmer			Prüfung mit Schwimmer No. 1 $\Delta = 0,26$ mm			Prüfung mit Schwimmer No. 2 $\Delta = 0,53$ mm			Prüfung mit Schwimmer No. 3 $\Delta = 2,48$ mm		
	Fehler in cmm	Mittel I	Mittel der früheren Be- obach- tungen	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II	Fehler in cmm	Abweichungen gegen das Mittel der Prüfungen ohne Schwimmer II—I	Mittel beider Be- obach- tungen unter II
0—5	— 5 ± 0	— 3	— 1	— 1 + 11	+ 2 + 14	+ 5	+ 7 + 8	+ 10 + 11	+ 7	— 3 + 7	± 0 + 10	+ 2
0—10	+ 2 + 6	+ 4	+ 6	+ 8 + 9	+ 4 + 5	+ 8	+ 15 + 12	+ 11 + 8	+ 13	+ 13 + 13	+ 9 + 9	+ 13
0—15	— 6 ± 0	— 3	— 3	± 0 + 8	+ 3 + 11	+ 4	+ 2 + 16	+ 5 + 19	+ 9	— 1 + 16	+ 2 + 19	+ 8
0—20	— 4 + 1	— 2	— 1	— 3 + 9	— 1 + 11	+ 3	+ 6 + 8	+ 8 + 10	+ 7	+ 7 + 14	+ 9 + 16	+ 10
0—25	— 6 — 4	— 5	— 5	— 7 — 4	— 2 + 1	— 6	+ 4 + 3	+ 9 + 8	+ 4	+ 12 + 6	+ 17 + 11	+ 9
				10				11				12

Hiernach betrachtet, geben von allen 12 Beobachtungsreihen mit Schwimmer nur die Reihen 8, 9, 10 gute und die Reihen 4, 6 und 7 lediglich genügende Übereinstimmung mit den wirklichen Werthen; es ist jedoch auch dabei noch zu bemerken, dass häufig einzelne Prüfungen mit Schwimmer, ja selbst ganze Reihen zu positiven Fehlern der Bürette geführt haben, während die Fehler nach den Prüfungen ohne Schwimmer negativ sein müssten und umgekehrt. Im Allgemeinen scheint die Stellung der Schwimmer, welche für die Abmessung und Ablesung gültig ist, nur allzu sehr von Zufälligkeiten abhängig zu sein, da beispielsweise die Bürette No. 5 nach der Prüfung mit allen Schwimmern durchweg kleiner, die Bürette No. 8 dagegen durchweg grösser erscheint, während bei den übrigen Büretten die Resultate schwanken. Ein Grund hierfür kann trotz genauester Beobachtung selbst der kleinsten Nebenumstände nicht angegeben werden.

Auch die Zuverlässigkeit der Einzelbeobachtung scheint bei den Kugelschwimmern keine grössere zu sein, als bei den sogen. Erdmann'schen, wie die folgende Zusammenstellung der Abweichungen der Einzelbeobachtungen von einander zeigt:

Bürette No. 5.

Teil- ab- schnitt	ohne Schwimmer	Reihe 1 $\Delta =$ 1,11 mm	Reihe 2 $\Delta =$ 2,06 mm	Reihe 3 $\Delta =$ 2,61 mm
0—20	2	15	74	61
0—40	10	37	85	22
0—60	3	12	11	73
0—80	5	19	4	61
0—100	8	25	22	29
	± 6	± 22	± 39	± 49

Bürette No. 6.

Teil- ab- schnitt	ohne Schwimmer	Reihe 4 $\Delta =$ 1,15 mm	Reihe 5 $\Delta =$ 1,27 mm	Reihe 6 $\Delta =$ 2,63 mm
0—20	5	1	34	0
0—40	15	4	40	20
0—60	9	16	44	7
0—80	4	22	59	11
0—100	5	22	25	8
	± 8	± 13	± 40	± 9

Bürette No. 7.

Teil- ab- schnitt	ohne Schwimmer	Reihe 7 $\Delta =$ 0,34 mm	Reihe 8 $\Delta =$ 0,99 mm	Reihe 9 $\Delta =$ 1,91 mm
0—10	4	9	16	5
0—20	1	9	9	3
0—30	1	9	17	4
0—40	1	10	3	4
0—50	9	28	14	6
	± 3	± 13	± 12	± 4

Bürette No. 8.

Teil- ab- schnitt	ohne Schwimmer	Reihe 10 $\Delta =$ 0,26 mm	Reihe 11 $\Delta =$ 0,53 mm	Reihe 12 $\Delta =$ 2,48 mm
0—5	5	12	1	10
0—10	4	1	3	0
0—15	6	8	14	17
0—20	5	12	2	7
0—25	2	3	1	6
	± 4	± 7	± 4	± 8

Es haben hiernach von den 12 Prüfungsreihen nur die Reihen 4, 6, 9, 10, 11 und 12 genügende Übereinstimmung der Einzelbeobachtungen gezeigt, während die übrigen sechs Reihen in Folge der grossen durchschnittlichen Abweichungen als hinreichend zuverlässig nicht mehr betrachtet werden können. Was jedoch die Behauptung einer gewissen Willkürlichkeit bez. einer Abhängigkeit der Schwimmerstellung vom Zufall wesentlich unterstützt, ist der Umstand, dass sich auch hierbei ein bestimmtes Gesetz nicht erkennen lässt. So weist z. B. die Bürette No. 5 mit allen Schwimmern unzuverlässige Beobachtungen auf; Bürette No. 6 nur bei den Schwimmern mit grösstem und kleinstem Durchmesser; Bürette No. 7 nur bei den Schwimmern 1 und 2, und die 25 ccm-Bürette schliesslich giebt in allen drei Reihen gleich günstige Resultate.

Das Gesamtergebniss der Abhandlung über die Erdmann'schen Schwimmer, dass für Ablesungen von Büretten Schwimmer besser nicht zu verwenden sind, muss nach diesen Ausführungen auch auf die Kugelschwimmer ausgedehnt werden, und auch für die weitere Schlussfolgerung, nach welcher die Benutzung von Schwimmern überhaupt als nicht rathsam erscheint, haben die vorstehenden Versuche mit Kugelschwimmern einen weiteren Beweis erbracht. Es muss auch nochmals betont werden, dass die einfachste Methode, die Einstellung des tiefsten Punktes des Meniskus auf die Marken unter Benutzung geeigneter Blenden die beste ist. Diese Art der Einstellung hat sich bei der Prüfung von vielen Tausenden von chemischen Messgeräthen noch stets am besten bewährt und dürfte sich in Folge dessen auch in der Praxis stets bewähren, wo es sich um die Abmessung durchsichtiger Flüssigkeiten mittels Büretten handelt.