

## Die präzise Definition von chemischen Messinstrumenten, ein wichtiger Factor zur Werthsteigerung analytischer Arbeit.

Von Dr. Heinrich Göckel.

Die chemischen Messinstrumente bilden bekanntlich neben Waage und Gewichten die Grundlage aller rationellen quantitativen und speciell analytischen Arbeit im Betrieb und Laboratorium, und ich möchte die für den Chemiker in Frage kommenden chemischen Messgeräte in drei Hauptgruppen einteilen:

1. Instrumente zur Messung von Flüssigkeiten,
2. Instrumente zur Messung von Gasen,
3. Instrumente zur Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Während gut gearbeitete Waagen und richtig justirte einheitliche Gewichte im Handel schon längst allgemein zu haben und im Laboratorium leicht nachzuprüfen sind, kann solches von den chemischen Messinstrumenten nicht gesagt werden. Die Fabrikation derselben liess — und lässt auch noch heute — viel zu wünschen übrig, und ist dieses bei den billigen Preisen, die einer stark zunehmenden Concurrenz zu verdanken sind, auch nicht anders möglich. Aber selbst bei sorgfältigster Justirung nach vorhandenen Normalen bedingen die verschiedenen, letzteren zu Grunde liegenden Systeme eine grosse Unsicherheit und Verwirrung.

Von den vielen Aräometerarten, deren Scala in vielen Fällen überhaupt nicht festgestellt werden kann, will ich hier gar nicht reden, sondern nur an die Complicationen erinnern, die das von Mohr eingeführte Liter neben dem als Volumeneinheit aufgestellten wahren Liter geschaffen hat. Wenn auch in wünschenswerther Weise die Deutsche Normal-Aichungs-Commission zur Herbeiführung einer Einheitlichkeit in der Justirung chemischer Messgeräte die Aichung derselben nach Vorschriften übernommen hat, die nur nach dem wahren Liter justirte Messgeräte zur Aichung zulassen, so betrifft dies nur bestimmte Messgeräte, wie Kolben, Vollpipetten, Messgläser, Büretten, Messpipetten (Bekanntmachung vom 26. Juli 1893). Eine zweite Bekanntmachung vom 2. Juli 1897 lässt auch Kolben zum Gebrauch bei Zuckeruntersuchungen, für Zähigkeitsmesser, Messgläser mit unvollständiger Eintheilung und Überlaufpipetten zu. Hierzu kommen auf dem Gebiete der Aräometrie bis jetzt drei Arten Aräometer; und zwar:

Thermo-Alkoholometer nach Gewichtsprocenten (Bekanntmachung vom 4. Mai 1888),

Thermo-Aräometer für Mineralöle (Bekanntmachung vom 23. December 1891) und

Thermo-Saccharimeter nach Gewichtsprocenten (Bekanntmachung vom 2. Juli 1897).

Der Chemiker und die gewerblichen Kreise gebrauchen aber noch eine sehr grosse Zahl von Messinstrumenten, namentlich zu Specialuntersuchungen, mit deren Aichung sich erwähnte Commission gar nicht befasst oder erst in unbestimmter Zeit beginnen wird. Ich möchte nur die arg vernachlässigten gasanalytischen Apparate bereits hier hervorheben, worüber ich nachher noch etwas eingehender sprechen werde. Was nutzen ferner die Einheitsbestrebungen, wenn gewisse Industrien und Länder hartnäckig an dem Mohr'schen Liter und anderen Normalen, z. B. in der Aräometrie, festhalten! Wir befinden uns also in einer Zeit, in welcher sich neben dem wahren Liter immer noch das Mohr'sche Liter behauptet.

So sehr ich persönlich für die allgemeine Einführung des wahren Liters eintrete, so dürfte die Erzielung einer allgemeinen Übereinstimmung noch in sehr, sehr weiter Ferne liegen. Während dieses Übergangsstadiums zu einheitlichen chemischen Messinstrumenten müssen wir nun bestrebt sein, die durch die verschiedenen Maasssysteme bedingten Unsicherheiten durch Anwendung geeigneter Hilfsmittel möglichst auszuschneiden. Ich bin auf Grund jahrelanger praktischer und theoretischer Erfahrungen in der Apparate-technik, die thatsächlich ein ernsteres Studium als bisher verlangt, zu der Überzeugung gekommen, dass bei Messinstrumenten eine präzisere Definition als bisher bezüglich des zu Grunde gelegten Justirungssystems der beste Weg ist, Verwechslungen auszuschneiden. Zum Theil muss in der Fachliteratur und beim chemischen Unterricht dieser besseren Definition mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Ich möchte hier nur an die zahlreichen specifischen Gewichtsangaben und Dichtigkeitstabellen erinnern, die von der Temperatur des als Volumeneinheit zu Grunde gelegten Wassers nicht das Geringste erwähnen und zu ganz bedeutenden Missverständnissen und Fehlern Veranlassung geben können. Vor Allem sollten aber beim Bezuge chemischer Messgeräte von Seiten des Chemikers möglichst genaue Angaben bezüglich des gewünschten Justirungssystems gemacht werden, und die bestellten Messgeräte sollten selbst mit wichtigen Daten versehen sein, die das zu Grunde gelegte Justirungssystem sofort erkennen lassen und so eine Nachcontrole des Instru-

menten durch den Analytiker bedeutend erleichtern. Dann wird es auch möglich sein, jederzeit die mit nach verschiedenen Systemen justirten Apparaten erhaltenen analytischen Werthe in einer, alle Zweifel ausschliessenden Weise mit einander in Relation zu bringen. Ich möchte hier also einer präzisen Definition von Messinstrumenten, die zum Theil auf denselben selbst, zum Theil in einem besonderen Prüfungsschein durch weitere wichtige Angaben in allgemein verständlicher Weise zum Ausdruck kommen soll, das Wort reden, und, der oben gegebenen Eintheilung folgend, beginne ich mit den

#### Instrumenten

##### zur Messung von Flüssigkeiten.

Die Instrumente sollten nicht nur, wie bisher, die Gebrauchstemperatur allein, sondern auch die Temperatur des als Volumeneinheit zu Grunde gelegten Wassers erkennen lassen. Was besagt z. B. ein Messkolben von 500 ccm mit der Aufschrift: 500 ccm 15° C.? So gut wie nichts. Die Hauptsache ist, dass auf dem Kolben etwa, wie in Figur 1 und 2 der Tafel I skizzirt, durch die Bezeichnung  $\frac{15^\circ \text{C.}}{4^\circ}$  oder  $\frac{15^\circ \text{C.}}{15^\circ}$  zum

Ausdruck kommt, dass im ersteren Fall für die Gefässtemperatur 15° das wahre Liter mit seiner auf 4° bezogenen Volumeneinheit gilt, während letzterer Fall besagt, dass es sich um das Mohr'sche Liter handelt und Wasser von 15° in das Gefäss von 15° eingewogen ist. Auf derselben Tafel finden Sie eine Reihe solcher Bezeichnungen für die verschiedenen Gebrauchstemperaturen des wahren und Mohr'schen Liters eingetragen.

Bedarf man also maassanalytischer Geräthschaften, so soll man stets die mittlere Temperatur des Arbeitsraumes berücksichtigen, die durch die Fabrikation oder klimatischen Verhältnisse bedingt wird, und sich an eine zuverlässige Firma, die mit der Justirung für die verschiedenen Systeme vertraut ist, unter Angabe des gewünschten Justirungssystems wenden. Büretten und Messpipetten sind stets auf Ausguss justirt, Messkolben und Messcylinder hingegen werden auf Einguss oder Ausguss justirt verwendet. Deshalb soll bei letzteren durch die obigen Bezeichnungen beigelegten Buchstaben E oder A wie in Figur 1 und 2 der Tafel I auch diesem Fall Rechnung getragen werden, welch' letztere Bezeichnung ja auch die zur amtlichen Aichung zugelassenen Messgeräte tragen müssen.

Zwei weitere Beispiele für bessere Definition will ich hier noch anführen und zwar die Bezeichnung von Procentbüretten und Polarisationskolben. Procentbüretten sollten

zur Vermeidung von Irrthümern stets mit der Angabe versehen sein, wie die Procente zu verstehen sind, welches Volumen Flüssigkeit zur Titration gebracht werden und welche Stärke die Titerflüssigkeit zur Gültigkeit der Procenttheilung haben muss. Fig. 3 nebst Text auf Tafel II giebt die Procenttheilung nebst näherer Bezeichnung für ein Acetometer wieder.

Ganz besondere Aufmerksamkeit ist den Kolben zur Polarisierung von Zuckerlösungen zu schenken, da gerade in der Zuckerindustrie neben nach dem wahren Liter für die Gebrauchstemperaturen 15° oder 20° justirten Kolben solche nach dem Mohr'schen Liter für 15°, 17,5°, 20° und 27,5° in Gebrauch sind. Diese Kolben sollen neben den bereits erwähnten 2 Temperaturangaben auch das für das betreffende System gültige Normalgewicht tragen, wie solches die Figuren 4—6 auf Tafel II darstellen.

Was speciell amtlich geaichte Instrumente betrifft, so ist zu bedauern, dass die Fehlergrenzen namentlich bei den kleineren Messgeräthen nicht unerheblich verschieden sind, und verweise ich in dieser Sache auf die maassanalytischen Studien des Herrn Prof. Julius Wagner. Wie die Physikalisch-Technische Reichsanstalt für Thermometer Prüfungsscheine unter Angabe der Correctionen herausgiebt, ist solches auch für chemische Messgeräte insoweit wünschenswerth, als Theilungen bei Büretten und Messpipetten in Betracht kommen. Eine amtlich geaichte Bürette ist nicht garantirt richtig, da die Prüfung nur für 5 bestimmte Punkte erfolgte und dazwischen liegende Punkte bedeutend grössere Fehler aufweisen können. Ausserdem sind die Fehlergrenzen zu grosse. Bei Büretten von 50 ccm beträgt z. B. die Fehlergrenze für Volumina unter 25 ccm 0,025 ccm, für solche über 25 ccm 0,05 ccm, während man gut auf 0,01 bis 0,02 ccm genau ablesen kann. Deshalb sollte man Büretten nur mit Correctionstabellen versehen gebrauchen, mit deren Hülfe man die abgelesenen Volumina auch jederzeit vollständig fehlerfrei corrigiren kann. Ich lasse einen Prüfungsschein (s. Prüfungsschein I) circuliren, wie solche die von mir in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Sauer in Berlin errichtete Prüfungsanstalt für Apparate und Reagentien herausgiebt, aus welchem neben diesen Correctionen auch noch andere wichtige Punkte bezüglich der Justirung, des Gebrauchs und der Ablesung der Büretten, Pipetten, Kolben etc. hervorgehen. Der Chemiker bedient sich zwar vielfach geaichter Messgeräte, ist aber nur in wenigen Fällen im Besitz der amtlichen Vorschriften über Prüfung und Gebrauch, erfährt also meistens

absolut nichts über die Fehlergrenze, die Art der Entleerung und Ablesung etc. der Instrumente. Dass z. B. amtlich geaichte Büretten stets von 0 nach 10, 0 nach 20, 0 nach 30 ccm etc. unter Einhaltung einer einheitlichen Wartezeit von 2 Minuten geprüft werden, dürfte manchem Fachgenossen unbekannt sein. Viele sind aber geneigt, Ablassungen aus amtlich geaichten Büretten von 0 nach 10, 10 nach 20, 20 nach 30 ccm etc. zu machen, wodurch Differenzen von mehreren Hundertsteln ccm herbeigeführt werden. Dass ferner z. B. amtlich geaichte Messpipetten so justirt und geprüft sind, dass bei denselben eine Wartezeit von 2 Minuten einzuhalten ist, bevor der letzte Tropfen abgestrichen wird, dürfte noch viel weniger allgemein bekannt sein. Ausserdem wird niemand gern eine solche Entleerungsart befolgen, da das Verschliessen einer Messpipette, bei der es sich nicht um vollständige Entleerung, sondern um eine Einstellung auf eine bestimmte Marke handelt, mit dem Finger während 2 Minuten eine sehr ermüdende Arbeit und vielfach auch praktisch gar nicht durchführbar ist.

Weshalb hat man nicht auch hier, wie für Pipetten mit 2 Marken, die abgekürzte Wartezeit von  $\frac{1}{4}$  Minute festgelegt? Ich hoffe, durch die Angaben all dieser wichtigen Punkte in einem besonderen Prüfungsschein mit Correctionsangaben, wie ein solcher für Büretten eben circulirt, den Werth der Messungen und mithin der Analyse ganz bedeutend zu erhöhen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch noch ganz kurz erwähnen, dass die käuflichen maassanalytischen Lösungen durch Vermerke, wie in Figur 7 und 8 der Tafel III darüber Aufschluss geben sollen, für welche Gebrauchstemperaturen des wahren oder Mohr'schen Liters die Einstellung erfolgte und welche Atomgewichtstabelle den Äquivalentgewichten zu Grunde gelegt worden ist.

Ich komme nun zu den

Instrumenten zur Messung von Gasen.

Wohl kein Gebiet der chemischen Messinstrumente ist bezüglich der Justirung so oberflächlich behandelt worden, wie das der Gasanalyse und Gasvolumetrie, so dass namentlich hier eine gründliche Reform sehr am Platze ist, zumal amtliche Prüfungsvorschriften, wie bereits erwähnt, nicht im Geringsten existiren. Wir müssen hier streng zwischen Apparaten zu relativen und solchen zu absoluten Gasmessungen unterscheiden, und ferner auch einer Meniscuscorrection für die verschiedenen Sperrflüssigkeiten, vor Allem für Wasser oder Quecksilber, Rechnung tragen, sobald die zu bestimmenden Gasvolumina von

Marken begrenzt werden, die an Stellen mit ungleichen Röhrendurchmessern fallen, oder sobald es sich um einseitig zugeschmolzene oder durch einen Hahn absperrbare Gasmessröhren handelt. Die jetzt vielfach beliebte Methode, als richtigen Werth das Mittel in den Ablesungen an der höchsten und tiefsten Stelle des Flüssigkeitsmeniscus zu nehmen, muss unbedingt verworfen werden. Auch will ich hier gleich erwähnen, dass die von Bunsen in seinen gasometrischen Untersuchungsmethoden aufgestellten Meniscuscorrectionswerthe für Quecksilber mit ziemlich grossen Fehlern behaftet sind, was nicht zu verwundern ist, da das von Bunsen angegebene Verfahren bei richtiger Beleuchtung sich direct als ein höchst fehlerhaftes erweist. Meine auf experimentellem Wege gefundenen Zahlen werde ich nächstens an geeigneter Stelle publiciren. Ferner muss bei Anwendung anderer Sperrflüssigkeiten als Quecksilber das Zusammenfliessen derselben abgewartet werden. Die Einhaltung einer Wartezeit von 2 Minuten, wie bei Flüssigkeitsbüretten, lässt sich auf Gasmessröhren mit an der Wandung adhären den Sperrflüssigkeiten nicht übertragen. Es muss vielmehr eine Wartezeit festgelegt werden, welche entsprechend dem Gasvolumen wächst. Streng genommen variirt die Wartezeit mit der Form der Gasmessröhren. Haben z. B. drei Gasmessröhren gleichen Inhalt und ist die erste sehr weit, die zweite sehr eng, die dritte mit einer kugeligen Erweiterung versehen, so wird ein constanter Zusammenfluss nicht ganz genau zu derselben Zeit erfolgt sein. Für die meisten Fälle dürften jedoch die von mir ermittelten und auf Tafel IV angeführten Wartezeiten dem vollständigen Zusammenfliessen entsprechen. Ich lasse einen Schein circuliren (s. Prüfungsschein II), der die von mir befolgte Justirung und Prüfung für Gasmessröhren erkennen lässt. Sie sehen, dass hier der relativen und absoluten Gasmessung Rechnung getragen ist. Während im ersteren Fall 100 Proc. durch jedes beliebige Volumen dargestellt werden können, muss im letzteren Fall die Theilung unbedingt nach wahren ccm erfolgen. Wo die Construction eines Apparates zu relativer Gasmessung es zulässt, 100 Proc. gleich 100 wahren ccm zu machen, wird man natürlich dieses befolgen, und so jeden, ursprünglich nur zu einer relativen Gasmessung bestimmten Apparat auch zu einer absoluten verwendbar machen. Ein Fall, wo dieses schwer zu erfüllen ist, bildet z. B. die Winkler'sche Bürette mit 2 Hähnen. Deshalb gebe ich dieser Theilung die Bezeichnung Procen te und füge in Klammern

den Werth von 100 Proc. in wahren ccm bei, z. B. 100 Proc. gleich 100,34 wahren ccm für 15°, wie solches auf Tafel IV in und neben Figur 9 angegeben ist.

Wie bei Instrumenten zur Volumenmessung von Flüssigkeiten soll man auch den Gasmessröhren verschiedene durch die Temperatur des Arbeitsraumes bedingte Gebrauchstemperaturen geben und bei Anschaffung von Instrumenten analog wie bei Instrumenten zur Flüssigkeitsmessung das gewünschte Justirungssystem 15°/4°, 17,5°/4°, 20°/4° etc. angeben. Der circulirende Prüfungsschein enthält ferner die Correctionen für die geprüften Stellen, so dass die Ablesungen leicht auf fehlerfrei berichtigt werden können. Durch Angabe, wie weit die Fehler abgerundet sind, kann man sich ein Bild von der Genauigkeit der erfolgten Verification machen. Es folgt dann für an der Glaswandung adhaerirende Flüssigkeiten die Angabe der bereits erwähnten Wartezeiten; ferner ist genau angegeben, an welcher Stelle des Meniscus die Ablesung zu erfolgen hat und in welcher Weise die Ablesungslinie scharf erkannt werden kann. Eine geschwärzte Holzklemme, die durch Abblendung des überschüssigen Lichtes diesem Zweck dient, lasse ich nebst einem mit Wasser gefüllten Röhrchen circuliren und möchte sie bitten, den Meniscus ohne und mit untergesetzter Holzklemme einem Vergleich zu unterwerfen. Zum Schluss giebt der Schein wie das Instrument selbst durch die Bezeichnungen: corrigirt für Wasser oder: corrigirt für Quecksilber darüber Auskunft, für welche Sperrflüssigkeit die Meniscuscorrection erfolgte. Diesen Ausdruck finden sie in und neben Figur 10 auf Tafel IV. Ich bemerke noch, dass z. B. einseitig geschlossene Gasmessröhren für Wasser als Sperrflüssigkeit corrigirt von mir unter Anwendung eigens für diesen Zweck construirter Apparate mit geschlossenem Ende nach oben und nicht umgekehrt, wie es bei der bisherigen Fabrikation üblich ist, durch Ablassung und Wägung von Wasser unter Einhaltung obiger Wartezeiten justirt und geprüft werden, so dass das abgelassene Wasservolumen direct dem in der Röhre jetzt befindlichen Luftvolumen entspricht. In umgekehrter Lage würde die Meniscuscorrection unberücksichtigt bleiben und selbst, wenn diese thatsächlich in Rechnung gebracht wird, wäre eine solche Röhre auf Einguss justirt, während, wie bereits erwähnt, die Einhaltung verschiedener mit dem Gasvolumen wachsender Ablaufzeiten zu berücksichtigen ist.

Ich möchte Sie heute schon einladen, bei Ihrer Anwesenheit gelegentlich des 5. internationalen Congresses für angewandte Chemie 1903, zu welchem auch gestern der

Hauptverein eingeladen worden ist, sich in Berlin in der Prüfungsanstalt für Apparate und Reagentien von der Zuverlässigkeit und Sicherheit dieses Justirungsverfahrens überzeugen zu wollen. In der Chemiker-Zeitung habe ich s. Z. eine Zusammenstellung gegeben, mit welchen Theilungen die Hauptrepräsentanten der gasanalytischen Apparate zu versehen sind, und möchte ich hier darauf verweisen. (Chemiker-Zeitung 1902, S. 159.)

Der dritte und letzte Theil meines Vortrages handelt nun über

#### Instrumente zur Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Wir haben constatirt, dass bei Instrumenten zur Flüssigkeitsmessung neben dem wahren Liter sich noch immer das Mohr'sche behauptet, dass für gasanalytische Apparate nur Procenttheilungen, die durch jedes beliebige Volumen dargestellt werden können, in Betracht kommen und dass ferner für gasvolumetrische Apparate ausschliesslich das wahre Liter anzuwenden ist. Dagegen herrscht bei Instrumenten zur specifischen Gewichtsbestimmung wohl aus mehr praktischen Gründen das Mohr'sche System vor. Man bezieht meistens die Dichte auf Wasser von derselben Temperatur, bei welcher die Instrumente gebraucht werden, namentlich wenn unter Benutzung von Dichtigkeitstabellen aus der Dichte zu Procentangaben übergegangen werden soll. Solche Dichtebestimmungen sind z. B. bei der Alkoholbestimmung im Wein durch Destillation nach amtlicher Vorschrift unter Benutzung der Windisch'schen Tafeln vorgeschrieben, während Büretten, Messkolben, Pipetten etc. zur amtlichen Weinanalyse nach wahren ccm justirt sein müssen. Die Fabrikation justirt aber wohl ohne Ausnahme solche Pyknometer wie die amtlich zu aichenden maassanalytischen Geräthschaften nach dem wahren Liter. Deshalb sollen Pyknometer, wie überhaupt sämtliche anderen Instrumente zur specifischen Gewichtsbestimmung, vor allem Araeometer und Senkkörper zu hydrostatischen Waagen, ebenfalls mit 2 Temperaturangaben versehen sein, von denen die eine die Gebrauchstemperatur, die andere die als Volumeneinheit gewählte Wassertemperatur angiebt. Figur 11 auf Tafel V stellt ein Pyknometer mit der Angabe des Systems 15° C/15° C dar, welches bei der Gehaltsbestimmung von alkohol- und zuckerhaltigen Flüssigkeiten unter Benutzung der Windisch'schen Tafeln in Betracht kommt.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch auf die von Aubry eingeführten Pyknometer mit Millimetertheilung hinweisen, die leider noch nicht die allgemeine Anwendung ge-

funden haben, die dieselben eigentlich verdienten. An der Theilung derselben kann man leicht und schnell den Stand z. B. für genau 100 wahre oder Mohr'sche ccm für die verschiedensten Gebrauchstemperaturen angeben, und ein auf Wasser grösster Dichte zu beziehendes specifisches Gewicht kann z. B. so bei jeder beliebigen Temperatur schnell ermittelt werden. Fig. 12 auf Tafel V stellt den Hals mit Millimetertheilung eines solchen Pyknometers unter Werthangabe für einige Systeme dar. Aus der Figur ist zugleich ersichtlich, wie der Zahlenwerth mit höherer Temperatur für Mohr'sche ccm wächst und für wahre ccm fällt. Wir können ferner aus der Skizze, deren Zahlenwerthe für ein Pyknometer von 100 ccm Inhalt mit einem inneren Rohrdurchmesser von 4 mm gelten, deutlich ersehen, wie das wahre Liter für die verschiedenen Gebrauchstemperaturen nur wenig differirt, weil hierbei nur die Ausdehnung des Glases in Betracht kommt, während das Mohr'sche Liter mit höherer Gebrauchstemperatur auch bedeutend grösser wird, da jetzt die Ausdehnung des Wassers verringert um die geringe Ausdehnung des Glases den Ausschlag giebt. Auch bei Kolben und Vollpipetten dürfte sich die Millimetertheilung zur Verwendbarkeit ein und desselben Geräthes für die verschiedensten Gebrauchstemperaturen des wahren oder Mohr'schen Liters, sowie zur Herstellung maassanalytischer Lösungen bei verschiedenen Temperaturen bestens empfehlen. Ich lasse ebenfalls einen Prüfungsschein (s. Prüfungsschein III) zu einem mit Millimetertheilung versehenen Pyknometer mit Werthangabe für einige Systeme circuliren.

Leider sind die in der Litteratur vorhandenen Dichtigkeitstabellen und einzelne specifische Gewichtsangaben vielfach selbst nicht mit dieser zweiten Temperaturangabe versehen und können mithin zu ganz bedeutenden Fehlern Veranlassung geben. Dies gilt u. A. für das Deutsche Arzneibuch.

Zur Werthsteigerung der specifischen Gewichtsbestimmung muss deshalb jedes Instrument, sei es Aräometer, Pyknometer oder ein Senkkörper zur hydrostatischen Waage, ferner jede Dichtigkeitstabelle und jede einzelne specifische Gewichtsangabe die Bezeichnung

$$\frac{15^{\circ} \text{ C.}}{15^{\circ} \text{ „}}, \frac{15^{\circ} \text{ C.}}{4^{\circ} \text{ „}} \text{ etc.}$$

tragen und nicht nur Aräometer mit specifischer Gewichtsscala, sondern auch solche nach Graden Balling oder Brix, Procenten Alkohol oder Zucker etc. soll man stets mit 2 Temperaturangaben versehen gebrauchen. Bei Controlbestimmungen mit dem Pyknometer oder der Mohr'schen Waage wird man

dann sofort wissen, ob das specifische Gewicht nach dem System

$$\frac{15^{\circ} \text{ C.}}{15^{\circ} \text{ „}} \text{ oder } \frac{15^{\circ} \text{ C.}}{4^{\circ} \text{ „}} \text{ etc.}$$

zu ermitteln ist, um so aus vorhandenen Dichtigkeitstabellen, die ebenfalls, wie bereits gesagt, erst recht mit der zweiten Temperaturangabe versehen sein müssen, die entsprechenden Grad- resp. Procentzahlen zu entnehmen. Wollen Sie, bitte, auch den Prüfungsschein für ein Aräometer (s. Prüfungsschein IV), den ich jetzt circuliren lasse und der alle für ein solches Instrument wichtigen Daten enthält und durch Angabe von Correctionen die Verification der Ablesung auf fehlerfrei zulässt, besichtigen. Bei Gradtheilungen werden in demselben durch einfache Formeln die Beziehungen zu den specifischen Gewichten gegeben, bei Procenttheilungen wird genau definiert, ob Volumen- oder Gewichtsprocente zu verstehen sind. Ferner giebt der Schein sowohl, wie das Instrument selbst durch die Bezeichnung: Ablesung unten oder oben an, ob die Ablesung in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels oder an der höchsten Stelle des Capillarwulstes zu erfolgen hat, da die Ablesungsart in den verschiedenen Ländern nicht die gleiche ist, und führe ich als Beispiel nur Länder deutscher Zunge, wie Deutschland und Österreich, an. Auf Tafel VI finden Sie in und neben der Figur 13 einige genau definierte Aräometerscalen angegeben.

Von den vielen Fällen, die ich Ihnen zum Beweis einer nothwendigen besseren Definition von Messinstrumenten in der Litteratur und im Handel noch vorführen könnte, will ich heute zum Schluss nur noch die Alkoholometer kurz besprechen. Bei denselben ist ausser der Bezeichnung

$$\frac{15^{\circ} \text{ C.}}{15^{\circ} \text{ „}}$$

und Ablesung unten oder oben noch die Angabe erforderlich, ob die Theilung Volumen- oder Gewichtsprocente bedeutet. Die deutsche Normal-Aichungs-Commission verlangt die Angabe von Gramm Alkohol in 100 g der alkoholischen Flüssigkeit bei Alkoholometern für die steueramtliche Controle von Branntwein, während die amtliche Untersuchung für Wein die Angabe von Gramm Alkohol in 100 ccm Wein erfordert. Deshalb soll man zur Vermeidung von Irrthümern nicht nur in der Litteratur, sondern auch auf den Alkoholometern selbst durch weitere Bezeichnungen wie ccm/ccm, g/g, g/ccm angeben, ob es sich um Volumen- oder Gewichtsprocente oder um Angabe der Gramm Alkohol in 100 ccm Flüssigkeit handelt. Eine in dieser Weise definierte Alkoholometerscala finden Sie u. A. auf Tafel VI angegeben.

## Tafel I.

Fig. 1.

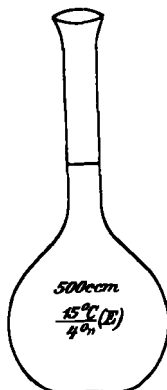
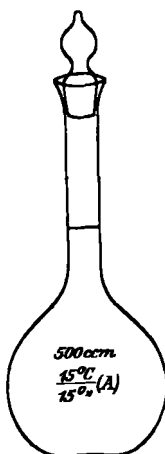


Fig. 2.



Wahres Liter.

15° C.	17,5° C.	20° C.	25° C.	27,5° C.	etc.
4° "	4° "	4° "	4° "	4° "	

Mohr'sches Liter.

15° C.	17,5° C.	20° C.	25° C.	27,5° C.	etc.
15° "	17,5° "	20° "	25° "	27,5° "	

Fig. 3.



## Tafel II.

Acetometer  
nach Otto-Fresenius.Proc. (g/ccm)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pro 5 ccm;

Lauge = 33,333 g NaOH i. L.

$$\frac{15^\circ \text{C.}}{4^\circ \text{ "}} (0 = 16).$$

Fig. 4.

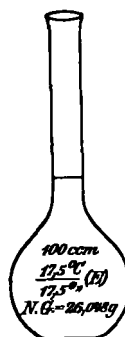


Fig. 5.

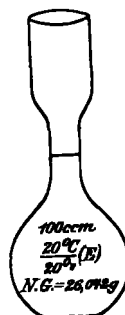
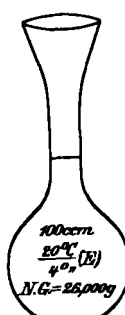


Fig. 6.



Polarisationskolben.

## Prüfungsschein I

(Vorderseite)

zu der

## Bürette

mit dem aufgeätzten Stempel Dr. S. & Dr. G.  
843 V 02

Die Prüfung erfolgte für *wahre* ccm bei der Gebrauchstemperatur 15° Celsius und zwar für *Ausguss*, entsprechend dem auf dem Instrumente befindlichen Vermerk  $\frac{15^\circ}{4^\circ}$  (A).

Der Sollinhalt beträgt 50 ccm in 0,1 ccm geteilt und ist gegen den wirklichen Inhalt

von 0 bis 10 ccm	um 0 ccm	zu gross,	zu klein
" 0 " 20 "	" 0,02 "	" "	" "
" 0 " 30 "	" 0,01 "	" "	" "
" 0 " 40 "	" 0,02 "	" "	" "
" 0 " 50 "	" 0,02 "	" "	" "

wobei die Abrundung der Fehler auf 0,01 ccm erfolgte.

Die Einstellung bezugsweise Ablesung der Flüssigkeit hat am tiefsten Punkte des concaven Flüssigkeitsmeniscus zu erfolgen, welcher Punkt am deutlichsten durch Abblendung des überflüssigen Lichtes z. B. mittelst einer kurz unterhalb des Meniscus eingeklemmten schwarzen Holzklammer erkannt wird.

(Ueber die Entleerung auf Ausguss geprüfter Messgeräte siehe umstehende Bemerkungen; die für vorstehendes Instrument gültige Entleerungsart ist roth unterstrichen.)

Berlin W., den 23. Mai 1902.

Wilhelmstrasse 49.

Dr. Sauer u. Dr. Göckel.

## Prüfungsschein I

(Rückseite)

Die Entleerung auf Ausguss justirter und geprüfter Messgeräte geschieht in folgender Weise:

1. Kolben, Mess- und Mischcylinder belässt man noch 1 Minute nach Aufhören des zusammenhängenden Ausflusses in schräger Lage und streicht dann den letzten Tropfen ab.

2. Bei Büretten und Messpipetten ist vor dem Gebrauch die Auslaufspitze von anhaftenden Tropfen zu befreien. Erst 2 Minuten nach Entnahme von Flüssigkeit erfolgt die Ablesung resp. endgültige Einstellung, worauf der letzte Tropfen abgestrichen wird.

3. Bei Vollpipetten mit 2 Marken wird wie bei 2. verfahren, jedoch erfolgt die Einstellung auf die untere Marke schon nach  $\frac{1}{4}$  Minute.

4. Bei Vollpipetten mit 1 Marke ist vor dem Gebrauch die Auslaufspitze von anhaftenden Tropfen zu befreien. Die Entleerung erfolgt bei vollständig geöffnetem Ansaugerohr und unter Anlehnung der Auslaufspitze an die Gefässwand, wobei die Prüfung gilt:

- für freien Abfluss und Abstrich des während  $\frac{1}{4}$  Minute nachgelaufenen Tropfens,
- für Abfluss allein,
- für Abfluss und Ausblasen.

### Tafel III.



Flaschen mit Aufschriften  
für maassanalytische Lösungen.

### Prüfungsschein II

zu dem

**Azotometer nach Schiff**

mit dem aufgeätzten Stempel Dr. S. & Dr. G.  
844 V 02

Das Instrument dient der *absoluten* Gasmessung und zeigt *wahre* ccm für die Gebrauchstemperatur 15° Celsius entsprechend dem auf dem Instrumente befindlichen Vermerk  $\frac{15^\circ}{4^\circ}$  an.

Der Sollinhalt beträgt 50 ccm in 0,1 ccm getheilt und ist gegen den wirklichen Inhalt

von 0 bis 10 ccm um 0,02 ccm	zu klein
" 0 " 20 " " 0	" zu gross, "
" 0 " 30 " " 0,01 "	" "
" 0 " 40 " " 0,02 "	" "
" 0 " 50 " " 0,03 "	" "

wobei die Abrundung der Fehler auf 0,01 ccm erfolgte. Bei Verwendung von anderen Sperrflüssigkeiten als Quecksilber muss das Zusammenfliessen derselben abgewartet werden.

Die Wartezeit beträgt im Allgemeinen bei Gasfüllungen

bis 25 ccm 3 Minuten	bis 125 ccm 7 Minuten
" 50 " 4 "	" 150 " 8 "
" 75 " 5 "	" 175 " 9 "
" 100 " 6 "	" 200 " 10 "

welche Ablaufzeiten bei der Justirung und Prüfung eingehalten worden sind.

Die Ablesung des Gasvolumens hat am *tieftsten* Punkte des *concaven* Meniscus zu erfolgen. Dieser Punkt wird bei Flüssigkeiten mit concavem Meniscus am deutlichsten durch Ablendung des überflüssigen Lichtes z. B. vermittelt einer kurz unterhalb desselben eingeklemmten schwarzen Holzklemme erkannt.

Für einseitig zugeschmolzene oder durch einen Hahn absperrbare Gasmessröhren, sowie für solche, bei welchen die ein bestimmtes Gasvolumen einschliessenden Marken nicht gleichen Röhrendurchmesser haben, ist zu bemerken, dass die obigen Berichtigungen bereits die Meniscuscorrection für Wasser als Sperrflüssigkeit, entsprechend dem auf dem Instrument befindlichen Vermerk cor. f. H<sub>2</sub>O einschliessen.

Berlin W., den 23. Mai 1902.

Wilhelmstrasse 49.

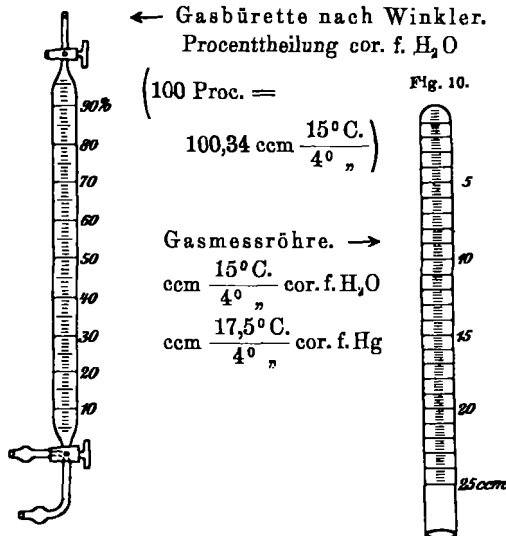
Dr. Sauer u. Dr. Göckel.

### Tafel IV.

Wartezeiten für das Zusammenfliessen des Sperrwassers in Gasmessröhren

bis 25 ccm 3 Minuten	bis 125 ccm 7 Minuten
" 50 " 4 "	" 150 " 8 "
" 75 " 5 "	" 175 " 9 "
" 100 " 6 "	" 200 " 10 "

Fig. 9.



### Prüfungsschein III

zu dem

**Pyknometer mit Millimetertheilung**

mit dem aufgeätzten Stempel Dr. S. & Dr. G.  
845 V 02

Das Pyknometer fasst:

Für den gesammelten Raum	bis	ccm	für die Gebrauchstemperatur	entsprechend dem auf dem Instrument befindl. Vermerk
	zur Marke	zum Theilstr.	wahre Mohr'sche Celsius Réaumur Fahrenheit	
	5 mm	100	15°	
	2,9 "	"	25°	
	20,4 "	100	15°	
	26,6 "	"	20°	
	34,9 "	"	25°	

Die Abrundung der Fehler erfolgte auf . . ccm. Ist das Pyknometer auf eine Marke oder einen Theilstrich justirt und geprüft, so hat die Einstellung der Flüssigkeit am tiefsten Punkte des concaven Meniscus zu erfolgen.

Um das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit zu erhalten, ist das im Pyknometer bei der Gebrauchstemperatur ermittelte Gewicht derselben durch obiges für dieselbe Temperatur ermittelte Volumen zu dividiren.

Celsius

Das Thermometer zeigt bei . . . Réaumur um . . . Fahrenheit

. . . Grade . . . zu hoch, zu niedrig, wobei die Abrundung der Fehler auf . . ccm erfolgte.

Berlin W., den 23. Mai 1902.

Wilhelmstrasse 49.

Dr. Sauer u. Dr. Göckel.

Fig. 11.



Tafel V.

Pyknometer.		
System	Bestimmung	Tafel
15° C.	Alkohol	Windisch
15° „	Zucker	Scheibler
17,5° C.	Extract	Balling
17,5° „	Zucker	Brix
15° C.	Säuren	Lunge
4° „	Laugen Salze	

Fig. 12. ← Pyknometer mit mm-Teilung.

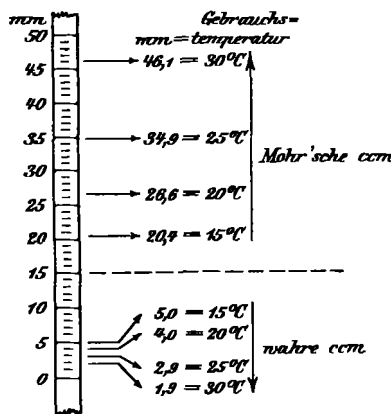


Fig. 13.



Aräometer.

## I. Deutschland.

- a) nach spezifischem Gewicht  
 $\frac{15^\circ \text{C.}}{4^\circ \text{ „}}$  Ableitung unten.
- b) für Alkohol im Wein  
 Proc. (g/ccm)  $\frac{15^\circ \text{C.}}{15^\circ \text{ „}}$  Ableitung unten.
- c) für Alkohol im Branntwein  
 Proc. (g/g)  $\frac{15^\circ \text{C.}}{15^\circ \text{ „}}$  Ableitung unten.
- d) nach Graden Balling oder Brix  
 $\frac{17,5^\circ \text{C.}}{17,5^\circ \text{ „}}$  Ableitung unten.

## II. Österreich.

- e) für Alkohol  
 Proc. (ccm/ccm)  $\frac{15^\circ \text{C.}}{15^\circ \text{ „}}$   
 Ableitung oben.

## Prüfungsschein IV

(Vorderseite)

zu dem

**Aräometer: Lactodensimeter nach Soehlet**

mit dem aufgezätzten Stempel Dr. S. &amp; Dr. G. 846 V 02 und dem Gewicht 94442 mg.

Das Instrument zeigt an: Grade Soehlet von 24—38 in 0,5 geteilt für die Gebrauchstemperatur 15° Celsius, wobei die Ableitung in der Ebene des Flüssigkeitsspiegels zu erfolgen hat.

Die Angaben sind:

an der Aräometerscala in Milch				an der Thermometerscala			
bei	um	zu hoch	zu niedrig	bei	um	zu hoch	zu niedrig
24,3°	0,1°		"	10°	0,1°	"	
27,1°	0		"	15°	0		
30,5°	0,1°		"	20°	0,2°		"
33,7°	0,1°	"	"				
37,0°	0,2°	"	"				

wobei die Abrundung der Fehler auf 0,1° erfolgte.

(Ueber die Beziehungen zwischen Graden, Procenten und dem spezifischen Gewicht, sowie über die Wasserpunkte der Baumé-Aräometer für schwere und leichte Flüssigkeiten und über Aräometer für höhere Temperaturen siehe umstehende Bemerkungen; die für das betreffende Instrument gültigen sind roth unterstrichen.)

Berlin W., den 23. Mai 1902.  
 Wilhelmstrasse 49.

Dr. Sauer u. Dr. Göckel.

## Tafel VI.

## Prüfungsschein IV

(Rückseite)

Die Beziehungen zwischen Graden, Procenten und dem spezifischen Gewicht gehen hervor:

1. aus der Formel  $d = 1 + n \times 0,001$ , worin  $n$  die Anzahl Grade und  $d$  das spezifische Gewicht bei der Gebrauchstemperatur 15° Celsius bezogen auf Wasser von 15° als Einheit, entsprechend dem auf dem Instrument befindlichen Vermerk  $\frac{15^\circ}{15^\circ}$  bedeutet.

2. aus der Tabelle von . . . . . in welcher das spezifische Gewicht für die Gebrauchstemperatur Celsius

. . . Réaumur bezogen auf Wasser von . . . als Fahrenheit

Einheit, entsprechend dem auf dem Instrument befindlichen Vermerk — gilt.

Bei Aräometern nach Baumé für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, entspricht dem spezifischen Gewicht 1 der Punkt 0, bei solchen für Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, der Punkt 10.

Bei Aräometern für höhere Temperaturen bedeutet die Bezeichnung . . . ~ —, dass das Instrument in einer . . . warmen Flüssigkeit direct so anzeigt, wie ein für die Gebrauchstemperatur . . . und die Wassertemperatur . . . abgestimmtes Aräometer in der auf letztere Gebrauchstemperatur abgekühlten Flüssigkeit anzeigen würde.



Meine Herren! Ich glaube, Ihnen an Hand einiger Beispiele hier gezeigt zu haben, welche Irrthümer thatsächlich durch den Gebrauch nicht genügend definirter Messinstrumente, namentlich bei analytischen Arbeiten, entstehen können, und ich hoffe, auch Sie werden zu der Überzeugung gelangt sein, dass während des Übergangsstadiums zu einheitlichen Apparaten, die neben einheitlichen Untersuchungsmethoden auf internationalen Congressen zu erstreben sind, die präcise Definition der Instrumente ein wichtiger Factor ist, eine Werthsteigerung analytischer Arbeit herbeizuführen.

## Ueber die Messung hoher Temperaturen mit dem Pyrometer Wanner.

Von Dr. R. Hase.

In dem Pyrometer Wanner besitzen wir seit Kurzem ein Instrument, welches die Grenzen überschritten hat, die der genauen Messung hoher Temperaturen bislang gesetzt waren. Das Luftthermometer von L. Holborn liess Bestimmungen bis zu  $1500^{\circ}$  zu und auf der Grundlage dieses Instrumentes

Bei  $S_1$  liegen 2 Spalte  $a$  und  $b$  in der Verticalebene übereinander,  $O_1$  ist eine Linse, welche, in der Brennweite von  $S_1$  stehend, die Strahlen parallel macht.  $K$  ist ein geradsichtiges Prisma. Durch den Kalkspathpolarisator  $W$  wird jeder der von  $a$  und  $b$  kommenden Strahlenbündel in zwei senkrecht zu einander polarisirte Theile zerlegt, die naturgemäss verschiedene Richtungen besitzen.  $Z$  ist ein Doppelprisma  $\triangleleft$ , durch welches die Strahlen beiderseits nach der Axe zu abgelenkt werden.  $O_2$  sammelt die Strahlen und erzeugt direct von dem Spalt  $S_2$  (Ocularspalt) Bilder von  $a$  und  $b$ , von jedem wegen des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles zwei.  $Z$  ist nun so bemessen, dass ein Bild von  $a$  (die ordentlichen Strahlen) und eins von  $b$  (die ausserordentlichen Strahlen) genau vor dem Spalte zusammenfallen. Es ist klar, dass zu der Erzeugung des Bildes von  $a$ , welches vor dem Spalt  $S_2$  liegt, nur die obere Hälfte von  $Z$  beitragen kann, ebenso für dasjenige von  $b$  nur die untere Hälfte von  $Z$ . Beide Bilder sind aber senkrecht zu einander polarisirt. Ein Auge hinter  $S_2$  würde also die obere Hälfte von  $Z$  von  $a$  beleuchtet, die untere von  $b$  beleuchtet sehen. Durch den drehbaren Nicol  $N$  (Analysator)

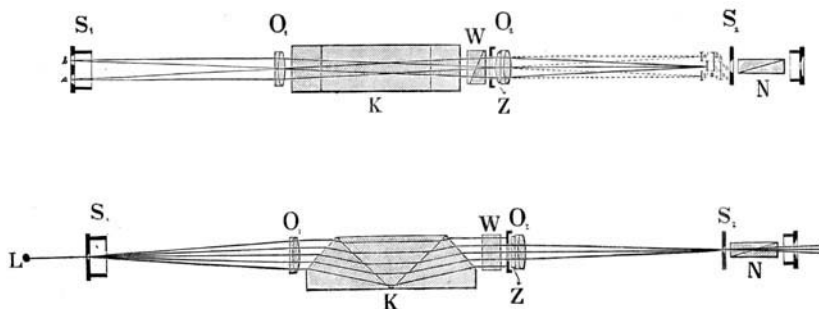


Fig. 1 und 2.

wird auch das Le Chatelier'sche Pyrometer geachtet, welches nach Holborn und Wien bis zu  $1600^{\circ}$  verwendbar ist. Wenn das letztere auch in der Wissenschaft und Industrie die ausgedehnteste Verwendung gefunden hat, so ist doch das von H. Wanner construirte Instrument in den interessirten Kreisen auf das Lebhafteste begrüsst, weil einerseits eine beschränkende Temperaturgrenze nicht vorhanden ist, andererseits die Handhabung mit der grössten Bequemlichkeit verbunden ist.

Der Apparat ist wie ein Fernrohr von 30 cm Länge gestaltet und stellt ein Photometer dar. Die Construction des optischen Theiles ist aus beistehenden Figuren 1 u. 2 ersichtlich, welche 2 senkrecht zu einander stehende Axialschnitte durch das Photometer darstellen.

kann nun entweder das eine oder andere Bild geschwächt oder verstärkt werden.

$S_1$  und  $O_1$ ,  $K$  stellen also den Spectralapparat dar;  $W$ ,  $Z$ ,  $N$  die Photometertheile. Sieht man durch  $S_2$ , indem man den Spalt weit öffnet und etwa die rothe Wasserstofflinie beobachtet, so erhält man etwa das umstehende Bild (Fig. 3), in welchem der Deutlichkeit wegen  $a$  und  $b$  in der Mitte sich kreuzend dargestellt sind, obwohl in der That beide zusammenfallen. Die Pfeile bedeuten die Schwingungsrichtung der Bilder. Durch den Spalt  $S_2$  wird also das obere Bild von  $a$  und das untere von  $b$  abgeblendet. — Das Licht wird also durch ein geradsichtiges Prisma zerlegt und dann abgeblendet bis auf den schmalen Theil, der der Fraunhofer'schen Linie  $C$  entspricht, so dass beim Hindurchsehen die Gegenstände