

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 40.

Über die Einrichtung und Prüfung der Maßgeräte für Maßanalyse.

Von W. Schloesser.¹⁾

Infolge eines vom Verein deutscher Eisenhüttenleute ausgegangenen Antrages: chemische Maßgeräte für die Maßanalyse einer amtlichen Nachprüfung zu unterziehen, richtete die Kaiserliche Normal-Eichungs-Kommission anfangs der neunziger Jahre an eine größere Anzahl hervorragender Chemiker Deutschlands ein Rundschreiben mit der Bitte, sich über die für eine solche Prüfung zweckmäßigen Prinzipien zu äußern. Unter Verwertung des auf diese und andere Anfragen in gleicher Sache eingegangenen reichhaltigen Materials, sowie mündlicher Besprechungen mit Vertretern der Glasindustrie, der reinen und angewandten Chemie und endlich auf Grund ihrer eigenen, zum Teil durch besondere Versuche gewonnenen Erfahrungen, erließ sodann die genannte Behörde unterm 26. Juli 1893 Bestimmungen über die Eichung der Maßgeräte, die durch fernere vom 2. Juli 1897 ihre Ergänzung und Erweiterung fanden.

Daß eine amtliche Prüfung der Maßgeräte sowohl in technischer wie in wissenschaftlicher Beziehung notwendig und nützlich sei, „um der unglaublich großen Verwirrung auf diesem Gebiete Einhalt zu tun“, wurde allgemein anerkannt. Die Geräte „wichen selbst dann erheblich von einander ab, wenn sie aus derselben Fabrik stammten; die Richtigkeit der Schiedsanalysen, der Handel von Chemikalien unter Garantie litt darunter, und der Chemiker sei nicht immer in der Lage, eine Nachprüfung auszuführen, auch abgesehen davon, daß ihm nicht immer die nötigen Hilfsmittel zur Verfügung ständen“. In der Tat sind denn auch seit Erlaß der Bestimmungen etwa 120 000 Geräte geeicht worden und werden gegenwärtig alljährlich gegen 12 000 bis 15 000 Geräte zur Eichung vorgelegt; auch werden Nachprüfungen, z. T. unter Zugrundelegung des bei der Eichung befolgten Prüfungsverfahrens, von anderen Stellen ausgeführt.

¹⁾ Mit Genehmigung der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission und unter Benutzung ihres amtlichen, rechnerischen und experimentellen Materials.

Leider besteht über die Bestimmungen, obwohl sie bekanntlich in ihren wesentlichen Teilen von den internationalen Chemiker-Kongressen in Paris und Wien angenommen worden sind — wie die Besprechungen²⁾, deren Gegenstand sie gebildet haben, und vielfache Anfragen beweisen — eine Unsicherheit, die gelegentlich sogar zu Zweifeln an dem Werte der Prüfung geführt hat. Zum

²⁾ Von Lehrbüchern abgesehen, mögen folgende Veröffentlichungen genannt werden:

Ost, Wahres oder Mohrsches Liter, Chemiker-Zeitung, 1890, S. 1747.

W. Fresenius, Zur Frage der Einführung des wahren oder der Beibehaltung des Mohrschen Liters in der Maßanalyse. Zeitschrift für analytische Chemie, 30, 461.

Landolt, Sind die Normalzahlen, welche sich in der Zuckeranalyse bezüglich Polarisationsgewicht, Vol. der Maßgefäß und Temperatur eingebürgert haben, auch ferner beizubehalten oder ist deren Änderung wünschenswert? Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1891, S. 514.

„Y“, Über die Eichung chemischer Maßgeräte. Chemiker-Zeitung, 1893, S. 1787.

Mirus, Über die Eichung chemischer Maßgeräte. Chemiker-Zeitung, 1893, S. 1903.

Wagner, Maßanalytische Studien (Habilitationsschrift). Leipzig 1898, I. Teil: Die allgemeinen Fehlerquellen der Maßanalyse. Mit einigen Änderungen abgedruckt in der Zeitschrift für physik. Chemie, 28, S. 193 unter dem Titel: Über die Volummessung von Flüssigkeiten und über die Darstellung von Normallösungen.

Göckel, Über Definition von Meßinstrumenten und Maßflüssigkeiten. Chemiker-Zeitung 1901, S. 1084; 1902, S. 159.

C. Laurent, Über die Einheit des bei der Maßanalyse zu Grunde zu legenden Volumens. Bulletin de la Soc. chim. du Nord de la France, I, S. 20. (Referiert in Zeitschr. für analyt. Chemie, 31, S. 294.)

Göckel, Justierung, Definition und Prüfung chem. Maßgeräte u. s. w. in: Referate der Sektion I des V. internat. Kongr. für angew. Chemie, S. 57.

Lunge, Ablesung der Büretten. Ebenda, S. 10. Siehe ferner die Protokolle (und Referate) der internationalen Kongresse für angewandte Chemie, sowie der Hauptversammlungen des Vereins deutscher Chemiker. Zeitschr. f. angew. Chem., 1896, S. 389, 406, 602; 1897, S. 25, 519, 643, sowie

Dupont, Eichung, Graduierung und Prüfung von chemischen Instrumenten. Zeitschr. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie, 44, S. 850. — Auch im Compte rendu du congrès int. de chimie appliquée, Bruxelles 1894, S. 243.

Auf Vollständigkeit macht dies Verzeichnis keinen Anspruch.

Teil röhrt dies daher, daß vielfach die zugelassenen Fehler für zu groß gehalten werden. Beispielsweise warnt Wagner³⁾ „entschieden davor, diese amtlich geeichten Gefäße ohne Nachprüfung bei wissenschaftlichen Arbeiten zu verwenden“, und in Übereinstimmung mit ihm erklärt Lunge⁴⁾, der Chemiker müsse für spezielle Fälle eine noch genauere Kalibrierung der Geräte vornehmen, als sie durch die amtlich gestatteten Fehlergrenzen verbürgt sei.

Andererseits ist auch bei der Nachprüfung bereits geeichter Geräte öfter übersehen worden, daß die Maßeinheit dieser Geräte das wahre Liter bildet, wie denn die Fälle, in denen die Richtigkeit der Eichung bezweifelt worden war, in der Regel sich dadurch erklären, daß man den Luftauftrieb bei der Wägung nicht berücksichtigt, oder die Temperatur des Wassers mit der des Gerätes identisch gesetzt, also das wahre mit dem Mohrschen Liter verwechselt hatte. Auf derartige Verwechslungen, die gelegentlich dazu geführt haben, daß die Marken geeichter Kolben und Pipetten höher gelegt wurden, mag es auch zurückzuführen sein, wenn Wagner (Seite 1 seiner Habilitationschrift) meint, der Chemiker dürfe sich nicht damit begnügen, die Sorge für die Richtigkeit seiner Meßgefäße der Normal-Eichungskommission zu überlassen, „einmal, weil bei ihr ebensogut Fehler vorkämen, wie bei den zuverlässigen Fabrikanten“, und wenn dieser Vorwurf, für den Wagner keinen Beweis erbringt, in Lunges „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ die Form annimmt: „nach Julius Wagner kommen auch in den amtlich geeichten Geräten zuweilen noch unstatthaftfe Fehler vor.“

Einen weiteren Grund für die etwas ablehnende Haltung mancher Chemiker möchte ich darin sehen, daß der Chemiker im Gegensatz zum Physiker, der seit längerer Zeit die Sorge für die Prüfung und Richtigkeit gewisser, häufig von ihm gebrauchter Instrumente: Thermometer, Barometer, Gewichte, Längenmaße und dergleichen, der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, dem Internationalen Büro für Maß und Gewicht, der Normal-Eichungs-Kommission und anderen geeigneten Instituten überläßt, — daß der Chemiker sich auch in Angelegenheiten der reinen Technik des Messens und Wägens als letzte Instanz zu betrachten pflegt, sobald es sich um sein eigenes Gebiet handelt.

³⁾ S. 112 der Zeitschr. für phys. Chemie. In der Habilitationsschrift findet sich dieser Satz nicht.

⁴⁾ Chemisch - Techn. Untersuchungsmethoden. IV. Aufl., Bd. I, S. 44.

Deshalb hält er, obwohl ihm in der Tat zu einer Nachprüfung nicht immer die ausreichenden Mittel zur Verfügung stehen, eine solche selbst dann allgemein für erforderlich, wenn die erste Prüfung von Instanzen ausgeführt ist, die, wie die genannten Institute, vermöge ihrer vorwiegenden oder ausschließlichen Beschäftigung mit jenen Gebieten der praktischen Physik, Anspruch auf Vertrauen und Beachtung machen können. Wenn es z. B. an der oben zitierten Stelle des Werkes von Lunge heißt, daß „größere Meßkolben auf einer hinreichend tragfähigen, noch 100 mg oder besser 50 mg anzeigen den Tarierwage“ (worunter eine nicht mit Gehäuse umgebene Wage verstanden ist) nachgeprüft werden sollen, so kann diese Prüfung sicherlich nicht den Fehler eines mit dem Eichstempel versehenen größeren Koltens kontrollieren, der bei der Eichung auf einer Wage von etwa der zehnfachen Empfindlichkeit mit auf ihre Fehler untersuchten Normalgewichten nachgewogen wird und für den die Fehlergrenze (wie für Kolben von 500 ccm) vielleicht nur 150 cmm beträgt. Gewiß kann das Prüfungsverfahren nicht als besonders schwierig bezeichnet werden und ebensowenig wird man die Kompetenz eines in den exakten Naturwissenschaften vorgebildeten Mannes zur Nachprüfung chemischer Geräte an sich in Zweifel ziehen. Immerhin haben aber die Erfahrungen an den zahlreichen, bei der Normal-Eichungs-Kommission im Laufe der Zeit mit den Prüfungen beschäftigten Personen bewiesen, daß die exakte Ausführung der Prüfungen erst nach einer gewissen Eingewöhnungszeit gesichert ist und daß dies auch für den Chemiker gilt.

Die vorstehenden Darlegungen werden es rechtfertigen, wenn ich, einer mehrfach an mich ergangenen Aufforderung Folge leistend, die Prüfung der maßanalytischen Geräte einer Erörterung unterziehe. Die Grundlage derselben bildet mit Genehmigung der Normal-Eichungs-Kommission das rechnerische und experimentelle Material dieser Behörde, welches zum Teil aus den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts, zum Teil aus der jüngsten Zeit stammt und wesentlich auf den Arbeiten ihrer Beamten, namentlich der Herren Brix, Grimm, Hermes, Kramer, Kreitling und Schloesser, beruht. Zunächst sollen die allgemeinen Bestimmungen über die Maßeinheit, die Normaltemperatur und die Einrichtung der Geräte, sodann letztere selbst im einzelnen besprochen werden, wobei naturgemäß den Büretten und Pipetten der größte Raum zufällt.

Die Maßeinheit. — Wahres und Mohrsches Liter.

Es ist bedauerlich, daß die in dem gesamten Gebiete der Wissenschaft und Technik, wie im Handel und Verkehr nur in einem Sinne gebrauchte und in diesem gesetzlich festgelegte metrische Einheit, das Liter, d. h. der Raum, den 1 kg⁵⁾ Wasser größter Dichte⁶⁾ einnimmt, durch ein besonderes Kennwort vor der Verwechslung mit einer in der Maßanalyse gebrauchten Einheit geschützt werden muß, die, obwohl sie gar kein Liter ist, doch so genannt wird. Die Normal-Eichungs-Kommission erklärte deshalb gleich in ihrem ersten Rundschreiben, daß für sie als Maßeinheit nur das „wahre“ Liter in Frage komme und sie unmöglich im Gegensatze zur Maß- und Gewichtsordnung und zu ihren eigenen Vorschriften das sog. „Mohrsche“ Liter beglaubigen könne, das etwa 2 ccm größer sei und sein solle, als ein wahres Liter. Eindeutig läßt sich nämlich das Verhältnis der beiden Maße zueinander nicht angeben. Denn da das Mohrsche Liter der Raum ist, den 1 kg Wasser von bestimmter, übrigens aber beliebiger, Temperatur, abgewogen in der Luft mit Messinggewichten, in einem Gefäß von gleicher Temperatur einnimmt, so ist seine Größe mit der Luftdichte verschieden. Ein nach Mohrscher Vorschrift in einem Fabrikationsorte des Thüringer Waldes bei 700 mm Barometerstand ohne Fehler abgegrenztes Litermaß, wenn es an einem in der Ebene gelegenen Orte unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei 770 mm Barometerstand bis zur Marke mit Wasser gefüllt wird, muß infolge der Verschiedenheit des Luftauftriebes um ca. 100 mg zu leicht gefunden werden. In den letzten Jahren hat man allerdings mehrfach auch für das Mohrsche Liter gewissermaßen eine Normalgröße festsetzen wollen, nämlich diejenige, die ihm bei einem Luftdruck von 760 mm zukommt⁷⁾. Allein auch diese Definition genügt nicht, da die Dichte der Luft,

⁵⁾ Das Kilogramm ist im Gesetz als Masse definiert, die Wägungen sind also auf den luftleeren Raum zu reduzieren.

⁶⁾ Die weitere Bestimmung, daß das Wasser unter dem absoluten Druck einer Atmosphäre zu denken ist, bedeutet nicht, wie öfter mißverständlich angenommen ist, daß die Abwägung unter dem Druck einer Atmosphäre geschehen soll, sondern hat ihren Grund darin, daß Wasser zusammendrückbar ist, sein Volumen also vom Drucke abhängt. Nach dieser Bestimmung, welche durch die bei Begründung der metrischen Maßeinheiten folgte Untersuchungsmethode veranlaßt ist, soll demnach das Wasser so zusammengedrückt sein, als wenn der Druck einer Atmosphäre auf ihm lastete. Praktisch kommt sie kaum in Betracht, da Wasser sehr wenig kompressibel ist.

also auch der Luftauftrieb, nicht nur vom Druck, sondern auch von der Temperatur und vom Feuchtigkeitsgehalte abhängt. Nimmt man einen das Gewicht eines Liters trockener Luft um 8 mg vermindernden mittleren Dunstdruck an und setzt die Temperatur der Luft gleich den im Mohrschen System gebräuchlichen Temperaturen 15°, 17,5°, 20°, so würde ein in einem Glasgefäß abgegrenztes Mohrsches Liter um 1,937, 2,342, 2,815 ccm größer sein als ein auf eine dieser Temperaturen justiertes „wahres“ Litermaß aus Glas. (Angaben in Mohrschen Einheiten werden also durch Multiplikation mit bez. 1,00193, 1,00234, 1,00281 in metrische verwandelt.) Allein, wenn auch durch eine derartige Festsetzung das System, falls dieser Ausdruck hier gestattet ist, etwas rationeller gestaltet werden würde, so würde es doch, soweit die Justierung und Prüfung in Frage kommt, den wichtigsten praktischen Vorteil, den es bietet, nämlich seine Bequemlichkeit, einbüßen und sich mehr dem bei Prüfung und Justierung metrischer Maße gebotenen Verfahren nähern.

Von den weiteren Vorzügen, die dem Mohrschen System beigelegt werden, sei zunächst erwähnt, daß bei ihm die Ausdehnung des Wassers sowie die Dichte der Gewichte nicht bekannt zu sein brauchten, und daß es deshalb auch von einer schärferen Bestimmung der ersteren nicht berührt werde. Diesem Einwande gegen das metrische System kann aber nicht einmal für Mohrs Zeiten (1855) Berechtigung zu erkennen, da auch damals schon die Dichten des Wassers für mittlere Temperaturen so sicher bekannt waren, daß ihre Änderungen für die Maßanalyse keine Bedeutung gehabt hätten. Jetzt, nachdem namentlich durch die Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt diese Zahlen mit der größten Genauigkeit festgestellt worden sind, würde jener Einwand nicht erhoben werden können. — Was den Einfluß etwaiger Verschiedenheiten der Dichte der Gewichte betrifft, so macht sich dieser bei der Herstellung eines Mohrschen Maßes selbstverständlich in demselben Grade geltend, wie bei der eines metrischen. Hätte der Fabrikant in Thüringen Gewichte von der Dichte 8,0, der nachprüfende Chemiker aber solche von der Dichte 8,5 benutzt, so hätte letzterer unter sonst gleichen Bedingungen das von jenem verfertigte Litermaß um etwa 8 cmm zu klein finden müssen. Während man aber

⁷⁾ Vielleicht hat auch bei dieser Festsetzung die eben erwähnte irrtümliche Auffassung des „absoluten Druckes einer Atmosphäre“ mitgespielt.

beim metrischen System durch Bestimmung der Dichte der gebrauchten Gewichte diesen geringfügigen Fehler eliminieren kann, ist dies, ohne das Prinzip zu durchbrechen, beim Mohrschen nicht angängig.

Ähnlich verhält es sich mit der Unsicherheit, welche durch die im allgemeinen unbekannte Ausdehnung der für chemische Meßgeräte verwandten Gläser entsteht. Da der kubische Ausdehnungskoeffizient dieser Gläser etwa zwischen 0,000025 und 0,00003 schwankt, so können zwei an sich fehlerfrei justierte Mohrsche Litergefäße von 15° bez. 20° um 75 bez. 100 cmm voneinander abweichen. Bei metrischen Maßen läßt sich diese Unsicherheit wiederum durch Bestimmung der Ausdehnung des Gerätes eliminieren oder doch durch Annahme eines mittleren Ausdehnungskoeffizienten auf die Hälfte jener Beträge einschränken. Wirken die hier genannten Umstände alle in gleichem Sinne und in höchstem Betrage, so können demnach zwei Mohrsche Litermaße, die ohne jeden Fehler justiert sind, um fast 200 cmm voneinander verschieden sein, während im metrischen System auch unter den ungünstigsten Umständen die Abweichung den vierten Teil dieser Zahl nicht erreichen würde.

Weiter wird für das Mohrsche System als Vorzug in Anspruch genommen, daß bei der Justierung und Nachprüfung seiner Maße nur eine runde Zahl von Grammstücken auf die Wagschale gelegt zu werden brauche, und daß das spez. Gew. einer in solchen Maßen gewogenen Flüssigkeit sich ohne besondere Rechnung ergebe. Diese als solche anzuerkennenden Bequemlichkeiten sind derselben Art, wie sie in allen Maß- und Gewichtssystemen, selbst in dem so verzwickten englischen, zu finden sind, und die in der Regel wieder durch Unbequemlichkeiten in anderer Beziehung ausgeglichen werden. So führt z. B. Landolt in seinem eingangs zitierten Vortrage aus, daß das Normalgewicht für den 100-Punkt der ursprünglichen Ventzkeschen Skala, welches im metrischen System 25,999 g — die unbedenklich auf 26 g abgerundet werden dürfen — betragen würde, im Mohrschen System 26,048 g beträgt. Obendrein bestehen diese Vorzüge nicht einmal, wenn die Messung nicht genau bei der Normaltemperatur ausgeführt wird. Weicht aber die Temperatur von der normalen ab — in manchen Räumen, in denen die Prüfung der chemischen Meßgeräte vorgenommen wird, steigt sie z. B. während der heißen Monate öfter über 30° — so muß die Differenz auch bei der Justierung und Prüfung Mohrscher Maße berücksichtigt, d. h. statt der Größe des Maßes in ccm

entsprechenden Grammzahl muß ein von jener Differenz abhängiges und nach ihr zu berechnendes Gewicht auf die Wage gelegt werden. Nicht nur, daß in diesem, der Natur der Sache nach die Regel bildenden Falle die letzterwähnten Vorzüge des Mohrschen Systems nicht mehr bestehen, es ist auch, wie schon erwähnt, das Verfahren von dem bei der Justierung und Prüfung auf wahres Liter, bei welchem wegen der Unmöglichkeit, Wasser von 4° in einem Gefäß von anderer Temperatur zu wägen, sowie wegen der Berücksichtigung des Luftauftriebes eine solche Berechnung stets erforderlich ist, praktisch in nichts verschieden.

Die Abwägung der beiden Systeme gegeneinander, wie sie in den vorstehenden Erörterungen versucht worden ist, dürfte gezeigt haben, daß die Durchbrechung des metrischen Prinzips und die Einführung zweier verschiedener Maßsysteme in die chemische Praxis, und zwar in zwei einander so nahe stehende Gebiete, wie Maß- und Gasanalyse, durch die „Vorzüge“ des Mohrschen Systems sich nicht rechtfertigen läßt. Allerdings hat für die Maßanalyse als solche die Einheit nur untergeordnete Bedeutung, da es nur darauf ankommt, daß sämtliche Meßgeräte aus derselben Einheit abgeleitet sind. Indes würde doch gerade dieser Umstand mehr für die Beibehaltung des wahren Liter als für die Einführung eines von diesem verschiedenen Maßes sprechen. Auch ist das Nebeneinanderbestehen beider Systeme nicht ohne Unzuträglichkeiten geblieben. Daß Verwechslungen vorgekommen sind, soll nur beiläufig, daß die Fabrikanten die Fehlerhaftigkeit ihrer Geräte gelegentlich mit der doppelten Maßeinheit entschuldigen, nur der Kuriosität wegen erwähnt werden. Von Bedeutung ist aber, daß durch Einführung des Mohrschen Systems Einheiten, die ursprünglich für metrische Maße gegolten hatten, auf jenes übertragen wurden. Dies gilt z. B. nach den Ausführungen Landolts für den 100-Punkt der Ventzkeschen Skala. Weiter können maßanalytische Geräte auch bei der Messung eines Gasvolumens verwandt werden, wenn dies in Form eines durch das Gas verdrängten Flüssigkeitsvolumens geschieht. Auch wird bei manchem analytischen Verfahren das durch eine gewisse Reaktion entwickelte Gas gemessen (Stickstoffbestimmung mittels des Nitrometers, Wertbestimmung des Chlorkalks oder des Wasserstoffsuperoxyds aus dem Volumen des Sauerstoffs, das bei der Wechselwirkung beider entwickelt wird und dergl.). Bei diesen Verfahren kann sehr wohl eine direkte Vergleichung von Flüssigkeits- und Gasvolumen vorkommen, wenn

die Methoden auch nicht so genau sind, daß die Differenz der beiden Liter irgend erheblichen Einfluß ausüben könnte (Volhard).

Wichtiger noch ist, daß der Begriff der Konzentration der Lösung von Flüssigkeiten, wie auch der der spezifischen Drehung organischer Substanzen für polarisiertes Licht durch das Mohrsche Liter unsicher geworden sind. Wenn, wie Landolt in diesen Beziehungen ausführte, in einem deutschen chemischen Werke die Lösung eines Salzes in 1000 ccm vorgeschrieben wird, so ist es nicht vollständig sicher, daß Mohrsche ccm gemeint sind, da auch deutsche Chemiker wahre Literkolben benutzen. Wäre nun tatsächlich die Lösung in 1000 wahren ccm gemeint, so würden die beiden Volumina sich wie 1002 : 1000 verhalten und im ersten Falle in 1000 Volumeneinheiten 0,4 g Salz weniger — eine für manche Zwecke, speziell auch für Untersuchungen des Zuckers, durchaus nicht gleichgültige Differenz — enthalten sein. Besteht dieselbe Unsicherheit über die Einheit bei der Bestimmung des Drehungswinkels, so kann dieser um nahezu 0,2 Proz. verfälscht werden, während der Beobachtungsfehler sich leicht unter 0,1 Proz. halten läßt.

Die Normal-Eichungs-Kommission konnte nun feststellen, daß alle befragten Chemiker, mit Ausnahme zweier, darunter R. Fresenius, dessen damals abweichender Standpunkt in der Zeitschrift für analytische Chemie dargelegt ist⁸⁾, sich mehr oder weniger entschieden für die Ausmerzung des Mohrschen und die Einführung des wahren Liter in die titrimetrische Methode aussprachen. Praktisch würde sich diese Einführung ohne Schwierigkeit vollziehen, da Maßanalysen, bei denen, wie bei der Silberbestimmung im Probierlaboratorium, eine Genauigkeit von 0,2 Proz. (entsprechend der Differenz der beiden Liter) sich erreichen lasse, zu den größten Ausnahmen gehörten. Werden nämlich bei einer Titrierung, wie in der Regel, nicht mehr als 50 ccm gebraucht, so beträgt die Differenz nur 0,1 ccm, eine Größe, die bei vielen Titriermethoden schon innerhalb der Beobachtungsfehler liegt, namentlich wenn auf Änderungen der Temperatur keine Rücksicht genommen wird. Da die käuflichen Geräte öfter noch mehr als 0,2 Proz. voneinander abwichen, so könnten sogar in allen Fällen, in denen eine Genauigkeit von über 0,2 Proz. nicht erforderlich sei, während der Übergangszeit beide Arten von Maßen verwendet werden, ohne daß größere Fehler entstehen

würden, als bei den nicht beglaubigten Geräten sonst schon der Fall wäre.

Die Normaltemperatur.

Für das Gefäß, in dem das metrische Maß abgegrenzt werden soll, beabsichtigte die Normal-Eichungs-Kommission ursprünglich auch die in anderen Fällen übliche Normaltemperatur, also 0°, vorzuschreiben. Sie hat jedoch hiervon in Berücksichtigung der Bedürfnisse der Praxis Abstand genommen und in Übereinstimmung mit ihren sonstigen Vorschriften für die aräometrische Normaltemperatur, sowie der in der deutschen Pharmakopöe geltenden, als solche 15° C. festgesetzt, indem sie bestimmte, „der Raumgehalt . . . ist auf den Geräten für eine Temperatur des Gerätes von + 15° des hundertteiligen Thermometers in Liter oder in Teilen des Liter oder in Kubikzentimeter zu bezeichnen, wobei das Kubikzentimeter dem tausendsten Teile des Liters gleichgeachtet wird“.

Die Fassung dieser Bestimmung hätte bei der langjährigen Alleinherrschaft des Mohrschen Systems vielleicht noch zum Ausdruck bringen sollen, daß unter „Liter“ das wahre Liter gemeint sei. Auch mag es immerhin fraglich erscheinen, ob durch die Bezeichnung + 15° C. und ein beigesetztes, oft übersehenes E oder A die geeichten Geräte von den dieselbe Zahl tragenden, aber auf Mohrsche Einheit bezogenen Geräten ausreichend unterschieden worden sind. Allein erstens kennt das Gesetz kein anderes Liter als das wahre und zweitens sollten nur die jener Bestimmung entsprechenden Geräte den Eichstempel erhalten, wodurch sie hinreichend von den Mohrschen Geräten unterschieden waren. Tatsache ist jedoch (wie schon eingangs hervorgehoben wurde), daß häufig, und zwar bis in die letzte Zeit, angenommen worden ist, auch die geeichten Geräte seien auf Mohrsche Einheit justiert und daß nicht selten übersehen worden ist, daß die Normaltemperatur beim metrischen System nur für das Gerät, nicht aber, wie beim Mohrschen, für dieses und das Wasser gleichzeitig gilt. In diesen Irrtum ist z. B. Wagner verfallen. Indem er als Vorzug der Normaltemperatur 15° bezeichnet, daß bei einer Abweichung der bestehenden Temperatur von der normalen die erforderlichen Korrekturen stets nur in einem Sinne anzubringen seien, da bei niedrigeren Temperaturen nicht gearbeitet würde, berechnet er die Korrekturen (die auch in Lunges Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden [S. 45] übergegangen sind) für ein Mohrsches Liter von 15°.

⁸⁾ W. Fresenius, loc. cit.

Kaum zu verstehen ist übrigens, daß ein Thüringer Fabrikant Wagner gegenüber wegen der durch die niedrige Normaltemperatur verursachten Schwierigkeiten bei der Justierung eichfähiger Geräte geklagt hat, da doch sämtliche Fertiger solcher Geräte für die Justierung ausführliche und genaueste Anweisungen, sowie Tabellen in der Art, wie sie hier auf S. 960 u. 961 folgen, s. Z. von der Normal-Eichungs-Kommission erhalten haben. Wie bei der Prüfung, so ist auch bei der Justierung metrischer Geräte die Normaltemperatur ohne Bedeutung, da, einerlei, ob diese hoch oder niedrig ist, ob sie bei der Justierung besteht oder nicht, in jedem Falle die auf die Wage zu legenden Gewichte berechnet, resp. Tabellen entnommen werden müssen. Mit Rücksicht auf diese Mißverständnisse, sowie die Erfahrungen, die ich bei gelegentlichen persönlichen Erörterungen gemacht habe, glaube ich ein ausführliches Eingehen auf diese Frage nicht unterlassen zu dürfen.

Nehmen wir an, in einem Kolben, dessen Temperatur 0° betrug, sei der Raum, den die Masse eines Kilogramm Wasser größter Dichte einnimmt, durch eine Marke am Halse abgegrenzt. Dehnte der Kolben sich nicht aus, so könnte man Wasser von jeder beliebigen Temperatur einfüllen und würde, wenngleich die Masse des Wassers natürlich immer eine andere und andere ist, doch stets ein Liter abgemessen haben. Da aber der Kolben tatsächlich mit der Temperatur seinen Raum ändert, so bedarf es für ihn der Festsetzung einer besonderen Normal- oder Gebrauchstemperatur, bei welcher allein der von ihm abgegrenzte Raum einem Liter entspricht. Wollen wir diesen Kolben beispielsweise bei 15° oder 20° anwenden, so würde er infolge der Ausdehnung des Glases von 0° auf 15° bez. 20° (den Ausdehnungskoeffizienten des Glases = 0,000027 pro $^\circ\text{C}$. gesetzt) bis zu der für 0° geltenden Marke einen um 0,405 bez. 0,540 ccm größeren Raum einnehmen und darstellen, als bei 0° . Bringen wir die beiden Marken für diese Temperaturen ebenfalls am Halse des Kolbens an, so würde demnach, eine Halsweite von 20 mm vorausgesetzt, diejenige für 15° 1,29 mm, die für 20° 1,72 mm unterhalb der für 0° liegen. Setzt nun jemand in diesem Kolben eine Lösung bei 20° an, füllt aber statt bis zur untersten irrtümlich bis zur mittleren Marke auf, so enthält der Kolben offenbar 0,540—0,405 = 0,135 ccm Flüssigkeit zu viel. Anders beim Mohrschen System. Hier hat das „Liter“ nicht, wie beim metrischen System, eine unveränderliche, sondern eine von der

Temperatur abhängige und mit dieser verschiedene Größe. Wenn wir daher am Halse eines Kolbens den Raum abgrenzen wollen, den ein Mohrsches Liter von 15° oder 20° einnimmt, so liegt die Marke für die erstere Temperatur (entsprechend der Ausdehnung des Wassers im Glase von 0° — 15° um 0,34 ccm) um 1,08 mm, die für 20° (entsprechend der scheinbaren Ausdehnung des Wassers von 0° — 20° um 1,10 ccm) um 3,50 mm oberhalb derjenigen für 0° . Setzt nun wieder jemand in diesem Kolben eine Lösung bei 20° an und füllt irrtümlich bis zur Marke für 15° , so enthält der Kolben (0,34—1,10) = —0,76, d. h. 0,76 ccm Flüssigkeit zu wenig. Muß man also seine Beobachtungen für die von der normalen abweichende Temperatur korrigieren, so hat man bei Geräten, die auf wahres Liter justiert sind, pro Grad $\begin{cases} \text{über} \\ \text{unter} \end{cases}$ der normalen auf ein Liter 27 cmm $\begin{cases} \text{zuzuzählen} \\ \text{abzuziehen} \end{cases}$; bei Geräten dagegen, die nach dem Mohrschen System justiert sind, ist unter gleichen Verhältnissen der variable Betrag der Ausdehnung des Wassers im Glase von der Beobachtung bis zur Normaltemperatur $\begin{cases} \text{abzuziehen} \\ \text{zuzuzählen} \end{cases}$.

Der Vorzug des metrischen Systems tritt hier besonders deutlich zu Tage. Beim wahren Liter bleibt der Fehler, der durch Füllung eines auf 15° justierten Gerätes mit einer Flüssigkeit von 20° entsteht, innerhalb der Fehlergrenze und wird deshalb in der Mehrzahl der Fälle vernachlässigt werden können; dagegen würde man den sechsfach größeren Betrag beim Mohrschen System wohl regelmäßig durch Korrektionsrechnung berücksichtigen müssen. Man sieht aber auch gleichzeitig, wie geringe Bedeutung beim metrischen System die zum Teil heiß umstrittene Normaltemperatur hat. So wurde für die zu saccharimetrischen Zwecken bestimmten Kolben 20° vorgeschrieben, weil die zugehörigen Polarisationsapparate auf diese Temperatur justiert sind. Gleichwohl würde durch Benutzung eines auf 15° justierten Kolbens im äußersten Falle (bei einer Größe von 220 ccm) ein Fehler von nur 30 cmm entstehen, welcher gegenüber der mehr als dreimal so großen Fehlergrenze nicht in Betracht kommen könnte.

Daß im übrigen die Normaltemperatur für die Herstellung und Prüfung metrischer Maße gleichgültig ist, haben wir schon betont. Wo sie, wie bei den zur Polarisation des Zuckers und zu Zähigkeitsmessungen gebrauchten Kolben, 20° beträgt, ist das Verfahren weder leichter noch schwieriger als bei 15° ; was

sich ändert, ist nur das Gewicht, das auf die Wagschale zu legen ist.

Nach unseren Ausführungen auf S. 958 unterscheiden sich zwei auf verschiedene Normaltemperaturen justierte wahre Litermaße aus Glas nur um die Differenz der Ausdehnung des Glases zwischen den beiden Temperaturen. Es braucht deshalb das Gewicht, welches dem Gewichte der Wasserfüllung eines richtigen Litermaßes das Gleichgewicht hält, nur für eine Normaltemperatur, z. B. für 15° , berechnet zu werden. Für einen gewissen Zustand der Luft und eine Temperatur des Wassers von 15° beträgt dies Gewicht dann nach S. 955 1000—1,937 g. Will man den Raum eines wahren Liter z. B. in einem Kolben abgrenzen, so verfährt man am einfachsten so, daß man den leeren Kolben mit 1000 g austariert, nach Wegnahme dieses Gewichts auf die Kolbenseite 1,937 g legt und die Wage dann durch Füllung des Kolbens mit Wasser von 15° wieder ins Gleichgewicht bringt. Da aber die Verhältnisse, unter denen gerade dieses Gewicht aufzulegen ist, naturgemäß nur in Ausnahmefällen realisiert sind, so müßte, streng genommen, in jedem einzelnen Falle dieses Differenz- oder Zulagegewicht, wie wir es bezeichnen wollen, aus den Elementen, nämlich der gerade bestehenden Temperatur, dem Druck und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, sowie aus der beobachteten Temperatur des Wassers berechnet werden, ein Verfahren, das in der Praxis ganz unausführbar sein würde. Es ist deshalb der Ausweg getroffen worden, daß dies Gewicht zunächst unter gewissen Annahmen über die die Luftdichte beeinflussenden Elemente, speziell unter Annahme eines Druckes von 760 mm (wie er etwa dem mittleren Luftdruck in Mitteleuropa entspricht), einer Temperatur der Luft von 15° und eines die Masse eines Liter trockener Luft um 8 mg verringernden Dunstdrucks, für alle praktisch in Frage kommenden Temperaturen des Wassers berechnet worden ist. Die Entwicklung der Formeln kann hier wohl unterbleiben. Es soll nur bemerkt werden, daß die Dichte der Messinggewichte = 8 gesetzt ist, da diese nach den Erfahrungen der Normal-Eichungs-Kommission den in chemischen Laboratorien meist gebrauchten Gewichten mit eingeschraubtem Kopfe zukommt. Die Dichten des Wassers sind nach den von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angegebenen Zahlen⁹⁾ für die Berechnung des Luft-

auftriebes die im Metronomischen Beitrag 1 der Normal-Eichungs-Kommission mitgeteilten Werte angenommen. Die Temperatur ist, wie kaum ausdrücklich hervorgehoben zu werden braucht, in Graden der internationalen Temperaturskala ausgedrückt.

Die Tafel 1, welche diese Zahlen enthält, reicht, wenn es nicht auf äußerste Genauigkeit ankommt, in allen Fällen aus, in denen Barometerstand und Temperatur der Luft nicht zu erheblich von 760 mm und 15° abweichen. Für diese Fälle ist noch eine zweite Tafel (S. 961) gerechnet, welche gestattet, diesen Verschiedenheiten in Form kleiner Korrekturen Rechnung zu tragen. Betrug beispielsweise der Barometerstand 720 mm, die Temperatur der Luft 25° , die des Wassers $24,29^{\circ}$, so ist die Zulage für 1 Liter:

$$\begin{array}{l} \text{nach Tafel 1} = 3562 \text{ mg} \\ \text{die Verbesserung nach Tafel 2} = - 92 \\ \text{Summe} = 3470 \text{ mg} \end{array}$$

Demnach halten unter den angegebenen Umständen 1000 — 3,470 = 996,530 g der Wasserfüllung eines bei 15° richtigen, auf wahres Liter justierten Kolbens in der Luft das Gleichgewicht.

Für eine andere Normaltemperatur findet man die Zulage mit hinreichender Genauigkeit, indem man zu den in der Tafel 1 aufgeführten Zahlen die Größe 1000 ($t - 15$) · 0,000027, wo t die neue Normaltemperatur, zählt. Will man z. B. die Zulage für die Normaltemperatur 20° haben, so sind sämtliche Zahlen der Tabelle um 1000 ($20 - 15$) · 0,000027 = 135 mg zu vergrößern. Die Zulage für eine Temperatur des Wassers von 20° würde also 2834 mg betragen.

Für einen anderen Ausdehnungskoeffizienten des Glases findet man die Zulage, indem man zu den in der Tafel 1 aufgeführten Zahlen die Größe 1000 ($\alpha' - 0,000027$) ($\tau - 15$) zählt, wo α' den neuen Ausdehnungskoeffizienten des Glases und τ die Temperatur des Wassers bedeuten. Demnach ist für ein Glas, dessen Ausdehnungskoeffizient 0,000025 pro Grad beträgt, und eine Temperatur des Wassers von 23° die Verbesserung der Zulage 1000 (0,000025 — 0,000027) ($23 - 15$) = — 16 mg, die Zulage selbst demnach 3267 mg.

chim. du Nord de la France 1891, I, S. 20), zitiert in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, S. 294, „Über die Einheit des bei der Maßanalyse zu Grunde zu legenden Volumens“, das Gewicht, welches der Wasserfüllung von 15° eines auf 15° justierten Literkolbens in der Luft das Gleichgewicht hält, prinzipiell richtig berechnet haben.

⁹⁾ Wissenschaftl. Abhandlgn. der Phys.-Techn. Reichsanstalt Bd. III, S. 68.

Ich möchte hervorheben, daß sowohl Dupont (l. c.) wie auch Ch. Laurent (Bulletin de la Soc.

Tafel 1

gibt die Zulage in mg für 1000 ccm unter Annahme eines kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases von 0,000027 pro °C., einer Normaltemperatur von 15° C., bei Temperaturen τ des Wassers von 5°—30,9°, einem Barometerstande von 760 mm, einer Temperatur der Luft von 15° und einem normalen mittleren Dunstdrucke.

τ	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9	τ
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338	5
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348	6
7	1350	1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372	7
8	1376	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412	8
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464	9
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531	10
11	1539	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611	11
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703	12
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808	13
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925	14
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053	15
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193	16
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344	17
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508	18
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681	19
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864	20
21	2883	2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058	21
22	3078	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262	22
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476	23
24	3498	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701	24
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934	25
26	3958	3982	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177	26
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429	27
28	4455	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689	28
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4905	4932	4959	29
30	4987	5014	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5239	30

Für höher gelegene Gegenden, in denen der mittlere Barometerstand merklich unter 760 mm beträgt, empfiehlt es sich, die Tafeln 1 und 2 nicht für diesen, sondern für einen der Örtlichkeit angemessenen Barometerstand zu berechnen, um den Gebrauch der Tafel 2 möglichst einzuschränken. Will man z. B. die Tafeln für einen mittleren Barometerstand von 720 mm haben, so hat man von den in ihnen aufgeführten Zahlen die in Tafel 2 für 720 mm und 15° angegebene Zahl (— 57) zu subtrahieren. Demnach wird beispielsweise in Tafel 1 als Zulage für 20° 2756 stehen und in Tafel 2 für 760 mm und 20° + 38 zu finden sein.

Weitere allgemeine Bestimmungen.

Nach dem Schlußsatze der oben angeführten Bestimmung ist das Kubikzentimeter dem tausendsten Teile des Liter (dem Milliliter) „gleichzuachten“. Diese Einschränkung, die einer reichsgesetzlichen Bestimmung vom 26. April 1893 entspricht und die ebenfalls mißverständliche Auffassung erfahren hat¹⁰⁾, war insofern erforderlich, als in der Tat

zwischen den beiden genannten Größen: dem aus der Längeneinheit abgeleiteten ccm und dem auf der Masseneinheit beruhenden ml, ein Unterschied besteht, den zahlenmäßig mit Sicherheit festzustellen allerdings noch nicht gelungen ist. Doch folgt aus den neuesten, im internationalen Maß- und Gewichtsbureau in Paris angestellten Untersuchungen, daß das Liter einen etwas — anscheinend ca. 50 cmm — größeren Raum einnimmt, als das Kubikdezimeter. Der Physiker pflegt seit langem zwischen ccm und ml zu unterscheiden. Da aber dieser Unterschied in chemischen Kreisen im allgemeinen nicht gemacht zu werden pflegt, so hat die Normal-Eichungs-Kommission statt des richtigeren ml den verbreiteteren Ausdruck ccm beibehalten. Sachlich wird hierdurch natürlich nichts geändert. Denn das

¹⁰⁾ „Y“, Über die Eichung chemischer Meßgeräte. Chemiker-Zeitung 1893, S. 1787: „Ferner läßt der Wortlaut: wobei das ccm dem tausendsten Teil des Liter gleichgeachtet wird, die Vermutung aufkommen, als sei dies nicht absolut erwiesen.“

Tafel 2

gibt für 1000 ccm in mg die Verbesserung der aus Tafel 1 genommenen Zulage für Barometerstände von 650—790 mm und Temperaturen der Luft von 5°—31° C.

mm	650	660	670	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780	790	mm
z 5°	— 121	— 106	— 91	— 77	— 62	— 47	— 32	— 18	— 3	+ 11	+ 26	+ 41	+ 55	+ 70	+ 84	z 5°
6	124	109	95	80	66	51	36	22	— 7	+ 7	22	37	51	66	80	6
7	128	113	99	84	70	55	40	26	— 11	+ 3	18	32	47	61	76	7
8	131	116	102	87	73	58	44	29	— 15	0	14	28	43	57	72	8
9	135	120	106	91	77	62	48	33	— 19	— 4	+ 10	24	38	53	67	9
10	— 138	— 124	— 109	— 95	— 80	— 66	— 52	— 37	— 23	— 8	+ 6	+ 20	+ 34	+ 49	+ 63	10
11	141	127	112	98	84	70	56	41	27	12	+ 2	+ 16	30	45	59	11
12	145	131	116	102	88	74	60	45	31	16	— 2	+ 12	26	41	55	12
13	148	134	119	105	91	77	63	49	34	20	— 6	+ 8	22	36	50	13
14	152	138	123	108	94	81	67	53	38	24	— 10	+ 4	18	32	46	14
15	— 155	— 141	— 127	— 112	— 98	— 85	— 71	— 57	— 42	— 28	— 14	0	+ 14	+ 28	+ 42	15
16	158	144	130	116	102	88	74	60	46	32	18	— 4	+ 10	24	38	16
17	161	147	133	120	106	92	78	64	50	36	22	— 8	+ 6	20	34	17
18	165	151	137	123	109	95	81	67	53	39	25	— 11	+ 3	16	30	18
19	168	154	140	127	113	99	85	71	57	43	29	— 15	— 1	+ 12	26	19
20	— 171	— 157	— 143	— 130	— 116	— 102	— 88	— 74	— 61	— 47	— 33	— 19	— 5	+ 8	+ 22	20
21	174	161	147	133	119	105	91	78	64	51	37	23	— 9	+ 4	18	21
22	177	164	150	137	123	109	95	81	68	54	40	26	— 13	+ 1	14	22
23	181	167	154	140	126	112	98	85	71	58	44	30	16	— 3	+ 11	23
24	184	171	157	144	130	116	102	88	75	61	47	33	20	— 6	+ 7	24
25	— 187	— 174	— 160	— 147	— 133	— 119	— 105	— 92	— 78	— 65	— 51	— 37	— 24	— 10	+ 3	25
26	190	177	163	150	136	122	109	95	82	68	55	41	28	14	— 1	26
27	193	180	166	153	139	125	112	98	85	71	58	45	31	18	4	27
28	197	184	170	157	143	129	116	102	89	75	62	48	35	21	8	28
29	200	187	173	160	146	132	119	105	92	78	65	52	38	25	11	29
30	— 203	— 190	— 176	— 163	— 149	— 135	— 122	— 109	— 95	— 82	— 69	— 56	— 42	— 29	— 15	30
31	— 206	— 193	— 179	— 166	— 152	— 138	— 125	— 112	— 99	— 86	— 73	— 60	— 46	— 33	— 19	31

Maß, welches bei chemischen Messungen gebraucht und ccm¹¹⁾) genannt und unter dieser Bezeichnung auch geeicht wird, ist in Wirklichkeit das Milliliter. Ob es schon damals besser gewesen wäre, die Bezeichnung ccm ganz fallen zu lassen und an ihrer Stelle gleich die richtige Bezeichnung ml einzuführen, weil hierdurch am einfachsten der Verwechselung der Maßeinheiten vorgebeugt und gleichzeitig auch dazu beigetragen worden wäre, die nicht korrekte Bezeichnung, wie es früher oder später doch eintreten wird, zum Verschwinden zu bringen, erscheint indessen fraglich.

Was das Verfahren bei der Prüfung der

¹¹⁾ Es darf bemerk't werden, daß die Abkürzung „ccm“ für Kubikzentimeter durch Bundesratsbeschuß vom 1. Oktober 1877 vorgeschrieben ist. Die Schreibweise „cc“ oder „c.c.“, wie man sie häufig auf chemischen Meßgeräten und in chemischen Werken findet, ist jedenfalls unzweckmäßig und nicht eindeutig, da nach internationalem Gebrauche bei der Abkürzung metrischer Größen stets die Einheit (m, g) mit anzugeben ist. Demnach ist Zentimeter stets cm, Kubikzentimeter also ccm oder cm³ zu schreiben.

Meßgeräte betrifft, so bestand darüber Einigkeit, daß als Ablesestelle nur der tiefste Punkt des Meniskus in Frage komme. Besonderer Festsetzungen bedurfte es daher nur für Geräte auf Ausguß. Nach der betreffenden Bestimmung ist der Raumgehalt auf Ausguß gegeben durch (eine für die einzelnen Arten der Geräte verschiedene) Entleerung einer Wasserfüllung unter Zurücklassen der unvermeidlichen gleichmäßigen Benetzung der reinen Maßwände. Gegen diese Bestimmung haben Mirus¹²⁾ und Classen (zitiert von Wagner) eingewandt, daß der Grad der Reinheit nach der Art der Reinigung verschieden sei und daß deshalb der Begriff reine Maßwände einer Definition bedürfe. Dies trifft jedoch nicht zu. Sobald die Flüssigkeit abläuft, ohne Schlieren an den Wandungen zu hinterlassen, sind diese „rein“ und die Art der Reinigung ist auf den Raumgehalt der Geräte ohne Einfluß. Zur Reinigung selbst werden die bekannten

¹²⁾ Über die Eichung chemischer Meßgeräte, Chemiker-Zeitung 1893, S. 1909.

Mittel, Alkohol, Äther, sowie Seifenwasser benutzt. Wo durch chemische Mittel allein ein gleichmäßiger Abfluß nicht erzielt werden kann, nimmt man mit gutem Erfolge mechanische Reinigung zu Hilfe. Büretten und Meßgläser werden mittels starker, an Stielen befestigter Bürsten mit Seifenwasser gescheuert; Kolben mit Fließpapierstückchen und Salz bei wenig Wasser oder ebenfalls mit Seifenwasser, Voll- und Meßpipetten mit starkem heißen Seifenwasser geschüttelt. Als besonders hartnäckig pflegt sich ein feiner Fettüberzug zu erweisen, der gelegentlich aus dem Wasser¹³⁾), zum Teil aber auch (bei Glashahnbüretten) von der Hahnschmiere stammt. Dieser Überzug hat, wie auch

Die weiteren Festsetzungen über die Prüfung der Geräte auf Ausguß mußten sich selbstverständlich eng an den Gebrauch in der Praxis anschließen. Aber in dieser Beziehung wichen die Meinungen sehr von einander ab. Bei Pipetten z. B. fand sich neben dem Ausblasen das Auslaufenlassen in der Flüssigkeit (Menschutkin), frei und an der Wand des Gefäßes, mit und ohne Abstreichen des letzten Tropfens, mit und ohne Wartezeit. Bei den Büretten war es besonders die Wartezeit, bezüglich deren die Forderungen am weitesten auseinander gingen; die Prüfung schien in der Regel durch Einzelbestimmung aneinanderstoßender Teilabschnitte, ja sogar jedes einzelnen ccm-



Fig. 1.



Fig. 2.

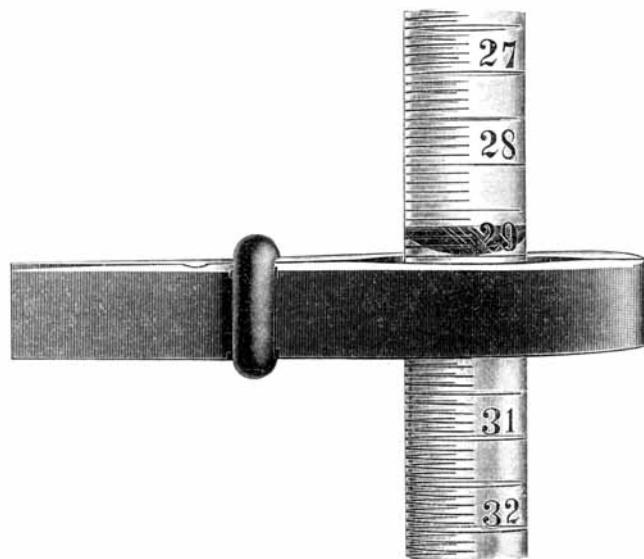


Fig. 3.

durch Versuche Wagners (Habilitationsschrift, S. 12) bestätigt wird, zur Folge, daß das Wasser vollständiger abläuft und das betreffende Gerät größer erscheint. Wenn deshalb beim Ablauf hier und da an der Wandung unregelmäßige feine Wasserstreifen und -flecke erscheinen, so ist das Gerät unbedingt zu reinigen. Eine zu energische Reinigung unter Zuhilfenahme mechanischer Mittel ist allerdings nicht unbedenklich, da die inneren Wandungen der Geräte leicht feine Hautrisse bekommen, wodurch die Fläche zur Verschmutzung geneigt wird. Auch scheinen manche Glassorten unter der Einwirkung des Wassers leicht zu verwittern und infolge davon öfter „von selbst“ wieder zu verschmutzen, eine Mahnung an die Fabrikanten, möglichst widerstandsfähiges Glas zu benutzen.

¹³⁾ Ostwald und Luther, Physiko-chemische Messungen, S. 135.

Intervalles zu geschehen. Dabei schien es nicht allgemein bekannt zu sein, daß die Größe eines durch eine Ausflußspitze entleerten Geräts, d. h. der trockene Raum, vermindert um den Betrag des Raumes, den die haftenbleibende Flüssigkeit einnimmt, von der Ausflußgeschwindigkeit abhängt. Wenigstens sprach sich ein sehr bekannter Chemiker dagegen aus, die Weite der Auslaufspitze durch Stempelung zu sichern, wenn der messende Raum durch einen Strich begrenzt ist, „also die Spalte nicht dazu gehört“. Im übrigen sind die verschiedenen Prüfungsverfahren selten mit solcher Exaktheit angegeben, daß man sicher sein könnte, bei ihrer Ausführung die Intentionen des Verfassers genau befolgt zu haben. Es ist sogar nicht immer mit Sicherheit zu ermitteln, ob die Fehler in wahren oder in Mohrschen Einheiten ausgedrückt und ob sie durch Wägung oder Messung bestimmt worden sind. Wenngleich das

letztere Verfahren, aus den verhältnismäßig zahlreichen besonderen Einrichtungen zum Zwecke der Messung zu schließen, häufig in Gebrauch ist, wird nach den Vorschriften der Normal-Eichungs-Kommission sowohl aus Gründen der Zweckmäßigkeit, wie auch im Interesse der Genauigkeit die Prüfung ausschließlich mit Hülfe der Wägung ausgeführt.

Von Hülfsmitteln zur Erleichterung der Ablesung und Sicherung der Einstellung auf den tiefsten Punkt des Meniskus werden außer der selten benutzten Lupe nur zwei verwandt: eine matte Glasscheibe von etwa 70 cm Höhe und 40 cm Breite, die in einen mit Fuß versehenen Rahmen eingelassen ist und hinter das Gerät gestellt wird, und eine matt geschwärzte Blende aus Holz, die unmittelbar unter die Ablesestelle geklemmt wird. Da sich für Geräte von dem Durchmesser einer Bürette die gewöhnlichen hölzernen Reagenzglashalter verwenden lassen, so verursacht die Benutzung der Blende weder besondere Umstände noch Kosten. Auch kann man die von Bergmann¹⁴⁾ angegebene Einrichtung benutzen, bestehend aus einer in einen Blechrahmen gefassten, kleinen, mattierten Glasscheibe, die an der erwähnten Klemme selbst befestigt ist und mit dieser gleichzeitig verschoben werden kann. Die Blende ist nicht nur für das genaue Erkennen der tiefsten Stelle des Meniskus von größtem Werte¹⁵⁾, sie gewährt auch in Verbindung mit der matten Glasscheibe den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß die Beobachtungen stets unter denselben Bedingungen angestellt werden. Die Vorzüge der empfohlenen Einrichtungen sind aus den nebenstehenden, nach Photographieen angefertigten Abbildungen so deutlich zu erkennen, daß es einer weiteren Hervorhebung derselben nicht bedarf. Fig. 1 gibt das Bild der Bürette bei hellem Hintergrunde, Fig. 2 dasjenige bei Benutzung der matten Scheibe, Fig. 3 das bei Benutzung von Scheibe und Blende.

[Fortsetzung folgt.]

Der Nachweis einer Erhitzung der Milch.

Von Dr. M. Siegfeld.

In No. 36 dieser Zeitschrift veröffentlicht Herr Korps-Stabsapotheker Utz eine Erwiderung auf meine in No. 32 unter dem obigen Titel veröffentlichte Abhandlung, um einige meiner Angaben „richtig zu stellen bez. zu ergänzen“.

¹⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 853.

¹⁵⁾ Auch Göckel (Über Definit. von Maß- u. Maßflüssigkeiten, Chem.-Zeitung 1901, S. 1084) röhmt die Blende, die er s. Z. in der Normal-Eichungs-Kommission kennen gelernt hat.

Es ist etwas viel, was Utz an meiner Arbeit richtig zu stellen bez. zu ergänzen findet. Ich muß zunächst bemerken, daß es schlechterdings unmöglich ist, die gesamte Literatur über den vorliegenden Gegenstand lückenlos zu kennen, denn auch Utz wird mir zugeben müssen, daß darüber reichlich viel geschrieben worden ist; es lag auch gänzlich außerhalb des Rahmens meiner Abhandlung, jede einzelne Arbeit darüber ausführlich zu zitieren.

Wenn Utz tatsächlich der zweite war, der die Unzuverlässigkeit der Guajaktinktur konstatierte, so bin ich der letzte, der ihm diesen Ruhm schmälen will. Ich begreife allerdings nicht, weshalb er darauf besonderen Wert legt, da doch diese Beobachtung sich jedem geradezu aufdrängt, der sich eingehend mit der Guajakreaktion beschäftigt.

Was die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds anbelangt, so ist es mir nicht unbekannt, daß Wasserstoffsuperoxyd mit p-Phenyldiamin allein eine Reaktion geben kann; mit den von mir angegebenen Mengenverhältnissen jedoch habe ich im Laufe von mehr als vier Jahren bei vielen Hunderten von Versuchen in erhitzter Milch niemals eine Reaktion erhalten, wohl aber ausnahmslos schon in Gemischen von 5 Teilen roher mit 95 Teilen erhitzter Milch. Und in solchen Gemischen tritt die Reaktion bei Anwendung von 0,1-proz. Wasserstoffsuperoxyd nicht sofort ein. In der von Utz zitierten Arbeit von Wirthle¹⁶⁾ habe ich kein Wort darüber finden können, daß die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd in der von mir vorgeschlagenen Form zu Täuschungen Veranlassung gibt.

Was die Reaktion von Du Roi und Köhler betrifft, so haben die Autoren selbst zugegeben, daß ihre ursprüngliche Vorschrift nicht genügt; sie haben deshalb eine neue ausgearbeitet, welche ich ausdrücklich als recht brauchbar bezeichnet habe. Wenn ein Reagens (Jodkaliumstärkekleister) nur haltbar ist, wenn es sterilisiert ist und unter besonderen Kautelen aufbewahrt wird, so kann ich das nicht als besonderen Vorzug ansehen.

Nun das Ursol. Ich bin im höchsten Grade erstaunt, daß es auf einmal nicht mehr identisch mit p-Phenyldiamin ist. In No. 15 der Molkerei-Zeitung Berlin von 1903, S. 171 findet sich eine Abhandlung, überschrieben „Weitere Beiträge zum Nachweis von gekochter und ungekochter Milch“, von Korps-Stabsapotheker Utz, der ich folgenden Passus entnehme:

„Was das „Ursol D“ zum Nachweis von gekochter und ungekochter Milch betrifft, so hat bereits eine Nachprüfung der von mir angegebenen Methode durch Prof. Wender stattgefunden, und genannter Forscher konnte die Richtigkeit meiner Angaben vollauf bestätigen. In einem Vortrage, den ich über das gleiche Thema in der „Pharmazeutischen Gesellschaft für Würzburg und Unterfranken“ hielt, machte Dr. Wirthle gelegentlich der Diskussion, welche sich an meinen Vortrag knüpfte, darauf auf-

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 1903, No. 36, S. 482.