

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 41.

Über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse.

Von W. Schloesser.

[Fortsetzung von S. 963.]

Bestimmungen über die Einrichtung und Prüfung der Geräte.

Sowohl zum besseren Verständnis der speziellen Erörterungen über die einzelnen Arten der Geräte, wie auch um ihre Nachprüfung durch den Chemiker zu erleichtern, lasse ich zunächst eine kurze Übersicht der von der Normal-Eichungs-Kommission über die Einrichtung, Prüfung und Eichung erlassenen Bestimmungen, soweit diese von Wichtigkeit sind, umstehend folgen.

Bestimmungen für die Prüfung.

A. Allgemeine Bestimmungen.

1. Alle Geräte werden durch Auswägung mit destilliertem Wasser geprüft.

Die Empfindlichkeit der bei den Prüfungen benutzten Wagen beträgt für einen Skalenstrich bei Belastungen bis 100 g ca. 1,3 mg; von 100—500 g ca. 3 mg; darüber hinaus 6—7 mg; sie ist von Zeit zu Zeit zu bestimmen. Ebenso ist von Zeit zu Zeit die Bestimmung der Fehler der Gewichte und der Thermometer zu wiederholen und das Wasser auf seine Beschaffenheit zu untersuchen.

Die zum Aufbewahren und Einfüllen des Wassers dienenden (gläsernen) Gefäße und Leitungen müssen rein sein.

Geräte und Hülfsgefäße müssen, ehe sie auf die Wage kommen, außen, und wenn sie leer gewogen werden, auch innen trocken sein und ebenso wie das Wasser vor Beginn der Beobachtungen längere Zeit sich im Prüfungsraume befunden haben, damit ihre Temperatur mit der des letzteren möglichst übereinstimmt. Die Berührung der Gefäße und des Körpers der Geräte mit voller Hand ist möglichst einzuschränken.

Die Geräte sollen rein sein; der Meniskus soll sich gut ausbilden; bei solchen auf Ausguß darf das Wasser beim Ausfließen an den Wandungen keine Schlieren und Tropfen hinterlassen. Nötigenfalls sind die Geräte zu reinigen.

In dem mit Wasser gefüllten Geräte dürfen ebensowenig wie in Auslaufspitzen

und Schläuchen Luftblasen vorhanden sein; treten solche beim Ausfließen des Wassers aus, so ist die Prüfung zu wiederholen.

2. Zur Feststellung der Ausflußzeit dienen Uhren mit springender Sekunde, für diejenigen der Wartezeit Sanduhren.

3. Die Bestimmung der Temperatur der Luft geschieht an einem Thermometer innerhalb oder in der Nähe des Wagekastens auf 0,1°, die des Barometerstandes an einem im Beobachtungsraume oder nicht weit davon befindlichen Barometer auf 1 mm.

Die Temperatur des Wassers wird auf 0,01° durch Eintauchen des Thermometers bis zur Mitte der Flüssigkeitsschicht, soweit angängig, in dem Gerät selbst, bei kleinen Geräten in dem gefüllten Hülfsgefäß bestimmt. Bei Geräten bis einschließlich 100 ccm findet die Bestimmung nach, bei größeren vor und nach der Wägung statt. (In letzterem Falle ist die Einstellung auf die Marke erst nach der ersten Temperaturbestimmung vorzunehmen.)

4. Die Ablesung des Flüssigkeitsstandes geschieht an derjenigen Stelle, an welcher eine durch den tiefsten Punkt des Meniskus senkrecht zur Achse des Geräts gelegte Ebene die Wandungen desselben schneidet.

Bei der Einstellung auf die Marke und bei der Ablesung hält man zur Vermeidung parallaktischer Fehler den Kopf so, daß der auf der Rückwand sichtbare Teil der Marke sich mit dem auf der Vorderfläche befindlichen deckt. Das Gerät muß sich dabei in senkrechter Lage befinden, sodaß die Marke in einer horizontalen Ebene und der tiefste Punkt des Meniskus in der Achse des Geräts liegt.

B. Spezielle Bestimmungen.

I. Für Geräte auf Einguß.

1. Kolben (mit einer Marke). Man setzt das trockene Gerät mit seinem Nominalgewichte, d. h. soviel Gramm, als es com fassen soll, auf die rechte Schale der Wage und tariert aus. Dann nimmt man das Nominalgewicht und das Gerät ab, füllt letzteres bis zur Marke mit destilliertem Wasser und setzt es wieder auf die rechte Schale. Die nunmehrige Last auf dieser Schale wird durch Auflegen von Gewichtsstücken aus Messing (für Bruchteile des

Bestimmungen über die zulässigen Größen und die Fehlergrenzen.

	I. Kolben mit einer Marke	II. Kolben mit zwei Marken			
		a) für Zuckeruntersuchungen		b) für Zähigkeitsmesser	
Zulässig:	Alle Größen von 50—1000 ccm in Abstufungen von 50 zu 50 ccm, außerdem 2000 ccm; für E oder A; nur bei 15° C.	1. Marke 50 100 200		200	
		2. Marke 50,25 100,5 201		240	
		bis 55 110 220		nur für A;	
				nur bei 20° C.	
Größe Halsweite mm	50 100—200 250 300—450 500 550—1000 2000	50/55	100/110	200/220	
	10 12 15 15 20 20 25	10	12	15	20
Fehlergrenzen in cmm E	50 100 100 150 150 300 500	50	100	100	—
	100 200 200 300 300 600 1000	—	—	200	
				100	für 40 ccm

	Vollpipetten				Überlaufpipetten			
Zulässig:	Alle Größen bis 200 ccm; A; nur bei 15° C.				Alle Größen bis 2000 ccm; A; nur bei 15° C.			
Auslaufzeit von ccm	1 10 50 100	bis inkl. ccm	200 500 1000 2000					
	12—15 15—20 20—30 30—40	wie bei Vollpipetten	55—65 110—130 170—200					
Fehlergrenzen bis einschl. ccm	2 10 30 75 200	2 10 30 75 200 500 1000 2000						
	10 20 30 50 100	10 20 30 50 100 200 300 500						

	Büretten und Meßpipetten	Meßgläser	Meßgl. mit unvollständiger Einteilung
Zulässig: Alle Größen von	5—100 ccm bei Büretten, 1—100 ccm bei Meßpipetten; A; nur 15° C.	5—1000 ccm; E oder A; nur 15° C.	Get. u. unget. Raum nicht mehr als je 100 ccm; E oder A; nur 15° C.
Fehlergrenzen in cmm für den Ges.-Inhalt bis einschließlich ccm	ccm 2 10 30 50 100 10 30 50 100 200 500 1000	E — — — — — 40 60 100 200 500 1000 2000	Dieselben, wie für Meßgläser
		A 10 20 30 50 100 80 120 200 400 1000 2000 4000	

Für Teilabschnitte, die { kleiner } sind als die Hälfte des Gesamtinhalts, findet die { halbe } Fehlergrenze Anwendung.

Stempelung.

Gerät	Stempel 1	Stempel 2	Stempel 3
Kolben mit 1 Marke	Über der Marke	Über der Inhaltsangabe	—
Kolben mit 2 Marken	An jeder Marke	Über der Inhaltsangabe	Auf dem Körper
Vollpipetten mit 1 Marke	Über der Marke	Auf der Auslaufspitze	—
Vollpipetten mit 2 Marken	Über der oberen Marke	Unter d. unteren Marke	Auf der Auslaufspitze
Überlaufpipetten	Unter dem Rande des Überlaufrohres	Über der Inhaltsangabe	Auf der Auslaufspitze
Meßgläser	Über d. oberst. Marke	Unter d. unterst. Marke	—
Büretten, Meßpipetten	Über d. oberst. Marke	Unter d. unterst. Marke	Auf der Auslaufspitze

Außerdem wird auf jedes Gerät eine Nummer geätzt, mit der auch die nicht mit dem Gerät in fester Verbindung stehenden Teile, wie Hahn und Auslaufspitze versehen werden.

Stempelzeichen:  mit der Ordnungsnummer der Eichbehörde.

Gramm auch aus Platin oder Aluminium) gegen die unveränderte Tara ausgeglichen.

Bei Kolben mit zwei Marken wird zuerst der von der unteren Marke abgegrenzte Raumgehalt, dann, nachdem der Rand des Kolbens und der Hals über der oberen Marke ausgetrocknet ist, der von der letzteren angegebene Raumgehalt geprüft.

2. Meßgläser werden auf die rechte Schale der Wage gesetzt und zuerst mit dem ihrem Gesamtinhalt entsprechenden Nominalgewicht austariert. Dann füllt man das Gerät bis zum kleinsten der zu prüfenden Teilabschnitte, setzt es wieder auf die rechte Schale, nimmt von dem dort noch belassenen Nominalgewichte das dem zu prüfenden Abschnitte entsprechende Nominalgewicht fort und bringt die Wage durch aufgelegte Gewichte wieder ins Gleichgewicht. Hiernach füllt man bis zur nächsten zu prüfenden Marke, setzt das Meßglas wieder auf die rechte Schale, nimmt das dem Inhalte des hinzugekommenen Abschnitts entsprechende Nominalgewicht ab, bringt die Wage wieder ins Gleichgewicht und fährt in dieser Weise fort, bis man zum Gesamtinhalt gelangt ist.

II. Für Geräte auf Ausguß.

1. Ein mit einer Glasplatte bedecktes trockenes Glas wird zusammen mit dem Nominalgewichte des zu prüfenden Abschnitts auf die rechte Schale der Wage gesetzt und austariert. Nachdem beides abgenommen, wird das bis zur Marke (bei geteilten Geräten bis zur Nullmarke) gefüllte Gerät den Vorschriften entsprechend bis zu der zu prüfenden Marke in das Gefäß entleert, dieses, mit seiner Platte bedeckt, wieder auf die rechte Schale gesetzt und nun verfahren, wie vorhin angegeben. Die Bestimmung der Temperatur des Wassers geschieht zweckmäßig an einer vor dem Füllen des Geräts in einem besonderen Glase aufgefangenen Probe und an dem ausgeflossenen Wasser nach der Wägung.

2. Kolben. Der bis zur Marke gefüllte, oberhalb derselben getrocknete, Kolben ist beim Ausgießen in das tarierte Glas ohne Drehung allmählich zu neigen, bis er, wenn der zusammenhängende Ausfluß des Wassers aufgehört hat, fast senkrechte Lage angenommen hat. So läßt man ihn eine Minute lang in das Glas abtropfen und streicht den letzten Tropfen ab (s. nebenstehende Abbildung).

3. Bei Meßgläsern verfährt man in gleicher Weise, indem man mit der Prüfung des kleinsten zu prüfenden Teilabschnitts beginnt, dann bis zu einer höheren Marke füllt

und so bis zum Gesamtinhalt fortfährt. Vor jeder einzelnen Prüfung und Entleerung ist das oberhalb der Marke an den Wandungen haftende Wasser zu entfernen.

4. Vollpipetten sind senkrecht zu halten oder einzuklemmen und bis ca. 1 cm über die Marke zu füllen. Dann läßt man das Wasser genau bis zur Marke ab, entfernt etwa an der Auslaufspitze außen haftende Tropfen und entleert die Pipette in das tarierte Gefäß, wobei die Spitze des Ablaufrohrs an die Wandung des Gefäßes dauernd so anzulegen ist, daß sie mit dem ausfließenden Wasser in Berührung ist. Hat



Fig. 1.

der zusammenhängende Ausfluß aufgehört, so streicht man nach Verlauf von $\frac{1}{4}$ Minute die Spitze, die während dieser Zeit an der Wandung des Glases verblieben ist, ab (vgl. umstehende Abbildung).

5. Für Vollpipetten mit zwei Marken gelten sinngemäß auch die für Meßpipetten gegebenen Vorschriften.

6. Bei Überlaufpipetten muß der Hahn sowohl während des Ablaufs, wie auch während der Wartezeit völlig geöffnet sein.

7. Büretten werden senkrecht eingeklemmt und bis ca. 5 mm über die Nullmarke gefüllt. Nachdem man das Wasser

genau bis zur Nullmarke abgelassen und etwa außen an der Auslaufspitze haftende Tropfen entfernt hat, läßt man die Bürette bei vollständig geöffnetem Hahn in ein mit dem Nominalgewichte des zu prüfenden Intervallstariertes Gefäß ablaufen, wobei die Abflußspitze in derselben Weise, wie für Pipetten angegeben, dauernd die Wand des Glases berühren muß, und unterbricht den Ablauf, wenn das Wasser etwa 5 mm oberhalb der zu prüfenden Marke steht. Nach Verlauf von 2 Minuten entleert man genau bis zur Marke, streicht die Auslaufspitze an dem Glase ab und wählt wie sonst.

fest, bis zu welcher Marke das Niveau zurückgewichen ist. Dann füllt man genau bis zur Nullmarke und neigt die Bürette so lange, bis das Niveau die gemerkte Stelle erreicht hat.

9. Bei Binksschen Büretten verfährt man sinngemäß in derselben Weise.

10. Meßpipetten werden senkrecht eingeklemmt und durch Kautschukschlauch und Quetschhahn mit einer Ausflußspitze verbunden, die etwas weiter ist als die Auslauföffnung der Pipette. Im übrigen wird verfahren wie bei den Büretten.

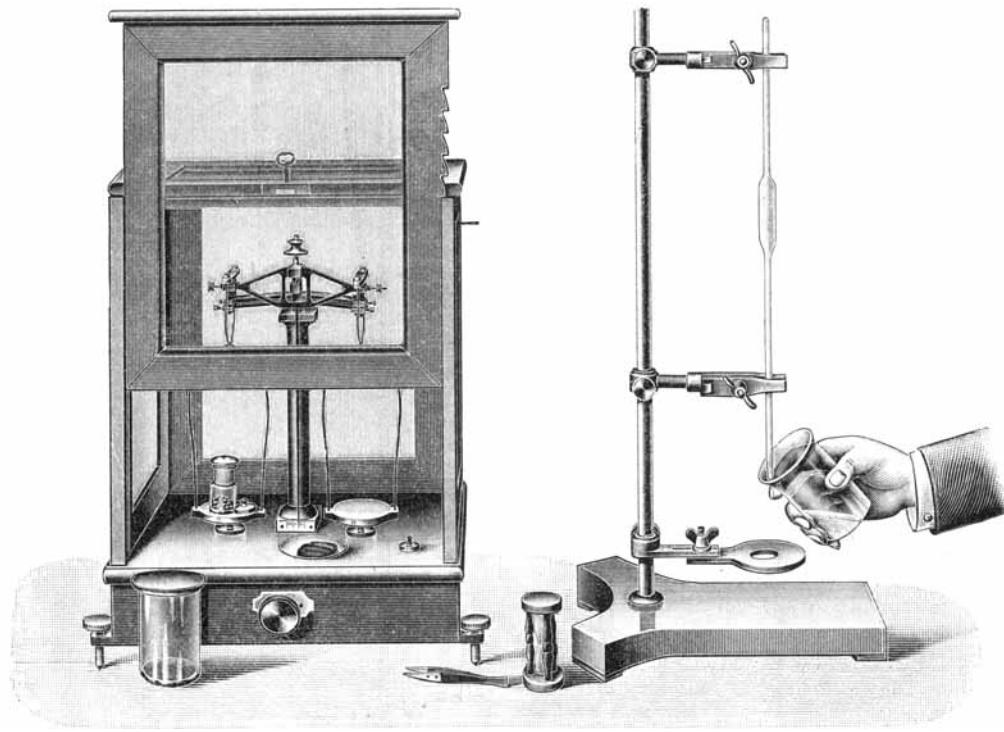


Fig. 2.

8. Gay-Lussacsche Büretten entleert man nach ihrer Einstellung auf die Nullmarke bis zu dem zu prüfenden Punkte in ein Glas, das mit dem Nominalgewichte des Gesamtinhalts austariert ist, bringt sie dann in vertikale Lage und macht nach 2 Minuten eine genaue Ablesung. Hierauf setzt man das gefüllte Glas auf die rechte Schale der Wage, nimmt von dem dort verbliebenen Nominalgewichte das dem Inhalte des geschätzten Abschnitts entsprechende Nominalgewicht ab und verfährt in Betreff der Wägung wie bei anderen Büretten. Um das Intervall, das man prüfen will, mit einiger Sicherheit zu treffen, füllt man vor der eigentlichen Prüfung möglichst genau bis zu der betreffenden Marke, neigt die Bürette, bis der erste Tropfen aus dem Ausflußrohr fließt, und stellt

Berechnung des Fehlers der Geräte.

Wäre das Gerät bez. der geprüfte Teilabschnitt genau richtig, so würde zur Herstellung des Gleichgewichts der Wage eine Zulage auf der rechten Schale erforderlich sein, die mit der aus den Tafeln 1 und 2 berechneten genau übereinstimmt. Hat man weniger zuzulegen oder die Zulage auf der linken Schale zu machen, so kann dies nur daher kommen, daß in dem Gerät zu viel Wasser vorhanden, bez. aus ihm ausgeflossen, das Gerät also zu groß war. Umgekehrt muß das Gerät zu klein sein, wenn auf die rechte Schale mehr als berechnet gelegt werden muß. Demnach ergibt die Differenz: berechnete Zulage minus tatsächliche Zulage den Fehler des Geräts in mg. Das $\left\{ \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right\}$ Vor-

zeichen der Differenz zeigt an, daß das Gerät
 { zu groß } ist.
 { zu klein }

Schließlich möge die Ausführung der Wägung selbst an einem Beispiel erläutert werden, bezüglich dessen nur zu bemerken ist, daß die Bestimmung der Empfindlichkeit, wie schon bemerkt, nicht bei jeder Wägung stattfindet.

Prüfung eines Kolbens von 2000 ccm auf Einguß für eine Normaltemperatur von 15°.

Wägung A: Links Tara, rechts der trockene Kolben + 2000 g.

Wägung B: Links dieselbe Tara, rechts der bis zur Marke gefüllte Kolben + Zulage Z. Diese ist mit {+} zu bezeichnen, je nachdem sie auf der {rechten} {linken} Schale erforderlich ist.

Temperatur des Wassers vor der Wägung 24,25°
 - - - - - nach - - - - - 24,33°

Mittel 24,29°.

Temperatur der Luft 25,5°. Barometerstand 755 mm.

Wägung	Ablesungen an der Skala	Gleich- gewichts- lage	Empfindlichkeit	B - A in partes	Tatsächliche		Berechnete Zulage in mg	Fehler des Kolbens
					Zulage in mg			
A + 10 mg	- 5,2 + 1,2	- 2,0	10 mg = 1,7 p		Z = + 6276	Taf. 1 = 7124		
A	+ 3,0 - 3,5	- 0,3			B - A = - 10	Taf. 2 = - 92		
B	- 4,1 + 0,3	- 1,9	1 p = 6 mg	- 1,6	Summe = C = + 6266	Summe = D = 7032	+ 766	

Der Kolben ist also um 0,77 ccm zu groß.

Die Bürette.

Hilfsmittel für die Ablesung.

Das wichtigste der maßanalytischen Meßgeräte, die Bürette, ist auch zugleich dasjenige, an dessen Genauigkeit die höchsten, gelegentlich sogar übertrieben hohe Anforderungen gestellt werden. Um so auffälliger ist es, daß die kurze, nur auf etwa $\frac{1}{8}$ des Rohrumfangs sich erstreckenden Teilstriche der gewöhnlich gebrauchten Büretten diesen hohen Ansprüchen in keiner Weise gerecht werden, da sie ungeeignet sind, parallaktische Fehler bei der Ablesung auszuschließen. Auf die Abstellung dieses Mangels glaubte die Normal-Eichungs-Kommission in erster Linie bedacht sein zu müssen, und sie schrieb deshalb vor, daß die Teilstriche mindestens auf die Hälfte des Rohrumfangs zu führen seien. Die Parallaxe ist vermieden, wenn der an der Rückwand des Rohres erscheinende Teil der Marke mit dem auf der Vorderwand zu sehenden koinzidiert; dies ist aber, namentlich wenn man bei den Beobachtungen die matte Glasscheibe und die geschwärzte Blende benutzt, mit aller Sicherheit und Schärfe zu erkennen. Wohl macht solche Bürette beim ersten Anblick leicht einen verwirrenden Eindruck, aber nur, wenn man sie bei der Betrachtung mit der geteilten Hälfte nach vorn hält, da dann das Auge

das man zur Sicherheit seiner Beobachtungen gewinnt. Ebenso tritt die Ermüdung selbst bei anhaltender Beobachtung, wie sie besonders bei der amtlichen Kontrolle erforderlich wird, nur in geringem Grade auf, und sicherlich würde die Prüfung der vielen Tausende von geteilten Geräten weit größere Schwierigkeiten verursacht haben, wenn diese mit kurzen Teilstrichen versehen gewesen wären. Ich glaube diese, aus einem Materiale, wie keine andere Instanz es aufzuweisen hat, gewonnene Erfahrung hier besonders betonen zu dürfen, weil sie immerhin geeignet ist, die Zweckmäßigkeit der Teilung in einer nicht unwichtigen praktischen Beziehung zu beweisen.

Die Art der Teilung hat viel Widerspruch erfahren und Lunge (l. c. S. 47) behauptet sogar, es seien „technische Bedenken“ gegen sie erhoben worden; noch unlängst in einem Vortrage auf dem V. Kongreß in Berlin spricht er davon, daß die Teilung „schwierig herzustellen scheint“, was jedoch meines Wissens durchaus nicht der Fall ist. Wagner dagegen erkennt an (S. 27), daß sich mit den „das Rohr weit umfassenden Marken die Parallaxe ohne alle Schwierigkeit“ vermeiden läßt. An sich ist der Widerstand gegen die Teilung nicht recht verständlich, denn niemand hat etwas dagegen einzuwenden, daß bei ungeteilten Geräten die Marken stets um

den ganzen Rohrumfang gezogen werden und alle Hilfsmittel, die bei den Büretten in verhältnismäßig großer Zahl zur Anwendung kommen, um die Genauigkeit der Ablesung zu sichern, sind bestimmt, die Mängel der kurzen Teilstriche zu kompensieren. Einige dieser Mittel, wie die Anbringung eines Spiegels oder einer passenden Teilung hinter dem Rohre, laufen direkt darauf hinaus, an der Rückwand des Rohres gewissermaßen eine zweite äquidistante Teilung herzustellen, die dann mit der wirklichen an der Ablesestelle zur Deckung zu bringen ist. Der Spiegel, einerlei, ob er als Streifen hinter der Bürette eingeklemmt wird, oder in Form eines kürzeren oder längeren Halbzylinders die Bürette umschließt, oder ob auf der Rückwand des Rohres selbst ein Amalgamstreifen eingebrannt ist, hat ebenso wie die zweite Teilung den Nachteil, daß Unsicherheiten entstehen, ob mit dem Striche auf dem Rohre das richtige Spiegelbild oder der richtige Strich der Hilfsteilung zur Deckung gebracht worden ist. Die Hilfsteilungen, wie sie in Form geteilter Papierstreifen in Luther und Ostwalds „Physiko-chemischen Messungen“ empfohlen werden, sind jedenfalls nur ein unvollkommenes Mittel zur Vermeidung der Parallaxe.

Außer diesen Einrichtungen sind namentlich der Schellbachsche Streifen und der Schwimmer beliebt. Bei dem Schellbachschen Streifen, der sich allerdings für undurchsichtige Flüssigkeiten nicht verwenden läßt, wird nicht der unterste Rand des Meniskus aufgesucht, sondern die Trennungsstelle der von der oberen und unteren Fläche des Meniskus entworfenen Spiegelbilder. Er vermittelt also nur eine größere Sicherheit in dem Erkennen der Flüssigkeitsoberfläche und kann deshalb, wie von Luther und Ostwald und auch von Wagner ausdrücklich anerkannt wird, gegen parallaktische Fehler nicht vollständig schützen. Ich gebe daher nicht weiter auf ihn ein. Die Eichungs-Bestimmungen lassen den Streifen zwar zu; bei der Prüfung der Büretten wird jedoch nicht gegen ihn visiert, sondern lediglich unter Zuhilfenahme der Teilung eingestellt und abgelesen. Schwimmer dagegen haben diese Bestimmungen nicht gestattet, in der Erwagung, daß ihr Gebrauch durch die vorgeschriebenen langen Teilstriche überflüssig werde. Gleichwohl sind nach und nach von den Fabrikanten auch zu geeichten Büretten, die also ohne Schwimmer geprüft worden sind, Schwimmer geliefert — jedenfalls auf Wunsch der Besteller, die vielleicht durch die Gewohnheit dazu veranlaßt wurden, oder auch von der Einrichtung der Büretten in Bezug auf die Teilung nichts wußten

oder den Zweck der langen Teilstriche verkannten.

Über den Wert des Schwimmers gehen die Ansichten weit auseinander. Während man einerseits mit ihm eine fast unglaubliche Genauigkeit erreicht haben will, wird er in Luther und Ostwald überhaupt nicht erwähnt, und Wagner wagt nicht zu entscheiden, „ob eine Ablesung durch Schwimmer genauere Ergebnisse liefern kann“. Nach seinen „Erfahrungen sind sie schlechter und das ganze Arbeiten mit Schwimmern jeder Konstruktion sehr widerwärtig und voll Fehlerquellen“. In jüngster Zeit hat nun Kreitling¹⁶⁾ durch zahlreiche Versuche mit 8 Erdmannschen (zylindrischen) und 4 Beutelschen (kugligen) Schwimmern von verschiedenen Dimensionen an zwei Büretten zu je 100 und je einer zu 50 und 25 ccm, deren Teilung nach den Bestimmungen der Normal-Eichungs-Kommission ausgeführt war, die Frage definitiv zu Ungunsten der Schwimmer entschieden. Zunächst zeigte sich, daß durch den Schwimmer der Raumgehalt der Bürette ein anderer wird. So flossen aus der einen Bürette zu 100 ccm bei Gebrauch eines Erdmannschen Schwimmers 0,22 ccm Wasser weniger, aus der zweiten mit einem andern Erdmannschen Schwimmer 0,26 ccm Wasser mehr ab, als bei der Prüfung ohne Schwimmer¹⁷⁾. Eine Abhängigkeit dieser und der sonst beobachteten Differenzen von der Länge, dem Durchmesser des Schwimmers oder auch von dem Vorhandensein oder Fehlen einer Öse ließ sich nicht nachweisen. Es ist also nicht einmal möglich, aus den Dimensionen und der sonstigen Einrichtung eines Schwimmers Größe und Sinn der Abweichungen gegen Beobachtungen ohne Schwimmer vorauszusagen. — Ferner steht die Genauigkeit der Beobachtungen mit Schwimmer denen ohne solchen erheblich nach. Beispielsweise wichen zwei Beobachter, die mit dem bei der Eichungs-Kommission üblichen Wägungsverfahren eine Bürette von 100 ccm um 17 cmm in Maximo verschieden gefunden hatten, bei der Prüfung mit einem und demselben Schwimmer um mehr als 100 cmm voneinander ab. Und während die Fehler, welche für die benutzten drei Größen von Büretten zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Beobachtern gefunden worden

¹⁶⁾ Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten. Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 829, 990 und 1902, Heft 1.

¹⁷⁾ Auch Thiele, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 6, 172 (referiert in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie 1902, S. 110) fand mit einem Erdmannschen Schwimmer eine Bürette von 50 ccm um 165 cmm kleiner, als sie tatsächlich war.

waren, ohne Schwimmer nur um bez. 10, 5, 3 cmm im Mittel voneinander abwischen, stiegen die Abweichungen bei den Versuchen mit Schwimmer auf bez. 30, 54, 23 cmm, also bis auf das Zehnfache.

Etwas besser als die Erdmannschen scheinen sich die Beutellschen Kugelschwimmer zu verhalten, doch beträgt die mittlere Abweichung bei allen Versuchen Kreitlings gegen die ohne Schwimmer noch 45 cmm und ist nur um etwa die Hälfte kleiner als bei den Erdmannschen Schwimmern, bei denen sie auf 87 cmm ansteigt.

Nach einer Notiz in der Zeitschrift für angewandte Chemie (1903, S. 560) hat Herr Professor Lunge gefunden, „daß die Anwendung des Beutellschen Schwimmers ein mindestens ebenso genaues Ablesen gestattet, als die Benutzung von Blenden und von Büretten mit Schellbach-Strich“. Diese Bemerkung gilt jedoch, wie aus dem „Referat“ der Sektion I des V. int. Kongresses f. angewandte Chemie (S. 10) erhellst, nur für Büretten mit kurzen Strichen. Das Wesentliche an den Ergebnissen der Kreitlingschen Versuche ist aber, daß die Schwimmer, auch die Beutellschen, nicht die Genauigkeit gewähren, wie die nach den bestehenden Eichungs-Bestimmungen ausgeführte Teilung. Die Blende, die bei diesen Versuchen wie bei allen ähnlichen Beobachtungen benutzt wird, erleichtert zwar das sichere Erkennen der tiefsten Stelle des Meniskus wesentlich, aber eine irgend ins Gewicht fallende größere Genauigkeit kann sie (die langen Teilstriche vorausgesetzt) wohl nicht gewähren. Immerhin soll zugegeben werden, daß die Ablesung mit Hilfe des Schwimmers ebenso genau ist, wie die mit Hilfe der langen Teilstriche. Bei letzteren wird die Lage der tiefsten Stelle des Meniskus gegen eine Marke geschätzt, bei dem Schwimmer die Lage einer um seinen ganzen Umfang gezogenen Marke gegen eine Marke der Bürette. Da sich deshalb in beiden Fällen die Schätzung der betreffenden Intervalle gleich sicher ausführen läßt, so werden auch die mit Hilfe beider Einrichtungen vollzogenen Schätzungen gleiches Vertrauen beanspruchen können. Aber alle anderen Umstände, speziell die Wirkung der kapillaren Reibung innerhalb des schmalen Raumes zwischen Schwimmer und Wand der Bürette, schiefes Schwimmen des Schwimmers und dergl. verhindern, daß die Schätzung materiell zutrifft. Unter solchen Mängeln hat der Schellbachsche Streifen nicht zu leiden und deshalb muß sogar dieser in der Sicherheit der Angaben dem Schwimmer überlegen sein. Demnach ist bis zum Beweise des Gegenteils aus den sehr umfangreichen Ver-

suchen Kreitlings zu schließen, nicht nur in Bestätigung der alten Erfahrung, daß Büretten, die ohne Schwimmer justiert sind, nicht mit solchen benutzt werden dürfen, sondern auch, wie wiederholt werden mag, daß die von den Schwimmern gewährleistete Genauigkeit weit hinter derjenigen zurücksteht, welche die nach den Eichungs-Vorschriften der ausgeführte Teilung sichert. Von allen Hilfsmitteln ist es somit nur diese Teilung, welche die Bedingungen zum Erreichen der größtmöglichen Genauigkeit bei dem Gebrauche der Bürette erfüllt¹⁸⁾. Und wenn in dem Lehrbuche von Luther und Ostwald sich die Angabe findet, man erhalte an Schellbachschen Streifen die „besten Ablesungen“, während doch gleichzeitig zugegeben wird, daß diese „durch die Parallaxe nur wenig beeinflußt“ werden, und wenn als Hilfsmittel zur Sicherung einer genauen Ablesung zunächst Spiegel, Hilfsteilung, Schellbachscher Streifen angeführt werden und es zum Schluß kurz heißt, die nach den Vorschriften der Normal-Eichungs-Kommission ausgeführte Teilung sei „auch sehr bequem“, so kann ich mir diese Rangordnung und Wertschätzung nur dadurch erklären, daß im Ostwaldschen Laboratorium Büretten, deren Teilung den Bestimmungen der Kommission entspricht, wenig oder gar nicht im Gebrauche sind.

Fehlergrenzen.

Fresenius betrachtet in seiner „Quantitativen Analyse“ als zulässigen Fehler 10 cmm für je 10 ccm. Ost verlangte für Büretten bis 10 ccm gleichfalls 10 cmm, für größere, bis 60 ccm 30 cmm. Ostwald und Luther stellen keine bestimmten Ansprüche, doch wollen sie, wie auch Wagner und mit diesem Lunge, jede zu wissenschaftlichem Gebrauche bestimmte Bürette prüfen, wenn sie auch anerkennen (S. 136), daß „neuerdings im Handel Büretten zu haben sind, die so genau hergestellt sind, daß ihre Fehler innerhalb einiger Hundertstel ccm bleiben“. Da sie angeben, daß „vor der Ablesung etwa $\frac{1}{2}$ Minute“ gewartet werden soll, so können mit diesen Büretten die geeichten, für welche eine Wartezeit von 2 Minuten festgesetzt ist, nicht gemeint sein.

Göckel¹⁹⁾ rügt, daß bei einer geeichten Bürette zu 50 ccm Volumina unter 25 ccm um 25 cmm, solche von 25 ccm und mehr

¹⁸⁾ Es ist interessant, daß auch bei der Ring-Noniusbürette von Meineke (Chem. Zeitung 16, 792) die Teilstriche um den ganzen Umfang des Rohres geführt sind.

¹⁹⁾ Die präzise Definition von chem. Meßinstrumenten u. s. w. Z. für angew. Chemie 1902, S. 102.

um 50 cmm falsch sein dürften, während man gut auf 10—20 cmm genau ablesen könnte. Dies ist zuzugeben. Allein es handelt sich doch nicht um die Genauigkeit der Ablesung, sondern um die Genauigkeit der Teilung der Bürette, namentlich an den nicht direkt eingestellten Punkten. In dieser Beziehung sichern aber die betreffenden Bestimmungen der Normal-Eichungs-Kommission eine Genauigkeit, von der selbst Wagner anerkennt, daß sie „allen Anforderungen genügt, aber an die Verfertiger Ansprüche stellt, die nur ausnahmsweise erfüllt werden können“. Obwohl an einer Bürette nur 5 Punkte geprüft werden, so ergeben sich doch hieraus durch Bildung der Differenzen die Fehler von weiteren 10 Abschnitten. Beträgt nun z. B. der Fehler des Intervalls $\frac{0}{17}$ ccm — 15 cmm, derjenige des Intervalls $\frac{0}{41}$ ccm + 15 cmm, so wird die Bürette nicht geeicht, falls bei der Prüfung des Intervalls $\frac{17}{41}$ ccm der Fehler, wie es aus der Differenz der für die ersten beiden Intervalle bestimmten Fehler zu schließen ist, 25 cmm übersteigt.

Wagner verlangt, daß der Gesamtinhalt auf $\frac{1}{100}$ richtig sei. Ferner soll nirgends zwischen zwei beliebigen Teilstrichen ein größerer Fehler als 10—20 cmm bestehen, woraus sich wieder, wie es weiter heißt, praktisch die Forderung ergibt, daß nicht nur das Gesamtvolumen, sondern auch das Volumen von 0 bis zu jedem vollen ccm einen Fehler von 10 oder 20 cmm nicht überschreiten darf. Schließlich verwirft er die „Eichung“ der Büretten, will sie vielmehr, wie auch Göckel, nur mit Korrektions-tabelle gebraucht und da „nicht in einer sorgfältigen Herstellung der Teilung, sondern in einer sorgfältigen Messung der Fehler die Arbeit bei der Herstellung (sic!) einer Bürette bestehen wird“, gleichmäßig geteilt wissen.

zwei seiner Büretten nicht abhält, die Prüfung nur von zwei zu zwei ccm vorzunehmen). Es ist deshalb nicht einzusehen, welchen Vorteil unter diesen Umständen die gleichmäßige Teilung bieten soll, da bei den $\frac{1}{10}$ ccm-Strichen systematische Teilfehler, welche die Interpolation besonders unsicher machen, nicht zu befürchten sind und schließlich doch auch wohl Wagner zugeben wird, daß unter den Büretten mit dem Kaliber angepaßter Teilung auch solche mit nur geringen Fehlern vorkommen. Wenn aber Wagner diese Forderung unter Berufung auf angebliche Erfahrungen bei der Herstellung der Thermometer damit begründet, daß die Anpassung der Teilung an das Kaliber zu schwierig sei, so wird er durch die Tatsachen hinlänglich widerlegt. Wohl können gelegentlich infolge falscher Bestimmung der Korrektion eines Abschnitts oder auch — richtige Bestimmung der Korrektion vorausgesetzt — durch falsche Kompensation derselben größere Fehler entstehen, als wenn die Teilung gleichmäßig gewesen wäre. Im allgemeinen aber wird durch die große Zahl sowohl der bei der Normal-Eichungs-Kommission für richtig befundenen geteilten Meßgeräte, wie der früher in dieser Behörde, jetzt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometer bewiesen, daß namentlich bei Benutzung von Teilmaschinen, welche die Anpassung der Teilung an das Kaliber automatisch bewirken, die Fehler sehr wohl auf hinlänglich kleine Beträge herabgedrückt werden können. Um dies durch ein Beispiel zu belegen, lasse ich hier die ohne Ausschließung von Beobachtungen berechneten Mittelwerte der Fehler in cmm folgen, die sich bei der Prüfung dreier Sendungen von Büretten, nämlich 38 zu 25 ccm, 79 zu 50 ccm und 36 zu 100 ccm ergeben haben:

Intervall 0 bis	2	3	4	5	7	8	9	10	12	13	14	15	17	18	19	20	22	25	Mittl. Fehler an den geprüften 18 Punkten ± 6 cmm
Mittl. Fehler \pm	4	7	6	7	5	6	5	5	8	5	4	5	8	4	5	7	7	6	

Intervall 0 bis	10	20	30	40	50	Mittl. Fehler an den geprüften 35 Punkten ± 12 cmm
Mittl. Fehler \pm	8,8	9,2	10,6	11,1	11,2	

Intervall 0 bis	20	40	60	80	100	Mittl. Fehler an den geprüften 26 Punkten ± 20 cmm
Mittl. Fehler \pm	27	31	24	21	15	

Allerdings ist zuzugeben, daß für denjenigen, der eine Bürette mit Korrektionstafel benutzen will, die gleichmäßige Teilung sich zur Sicherung der Interpolation empfiehlt. Nun verlangt aber Wagner, daß die Prüfung der Bürette „selbstverständlich“ an jedem ccm-Striche vorgenommen werden müsse (wenn ihn gleich diese zweimal ausgesprochene Forderung nach den auf S. 31 seiner Habilitationsschrift mitgeteilten Fehlerkurven für

Außer dem Gesamtinhalt werden an jeder Bürette eine Anzahl von Teillabschnitten geprüft, deren Lage im allgemeinen von Instrument zu Instrument wechselt. Auf diese Weise kommen bei einer größeren Anzahl von Büretten fast alle ccm-Punkte zur Kontrolle, und da der Fabrikant nicht wissen kann, an welchen Stellen die Prüfung vorgenommen wird, so muß er sich bemühen, die Büretten an allen Punkten richtig zu

machen. Man wird deshalb aber mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, daß auch die Fehler der einzelnen Bürette von den für alle gefundenen ihrer Größe nach nicht merklich abweichen werden. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, liefern die vorstehenden Zahlen einen Beweis dafür, mit welcher Sicherheit und Genauigkeit sich bei gewissenhaftem und sachgemäßem Verfahren sowohl die Justierung wie die Anpassung der Teilung der Büretten an das Kaliber ausführen läßt.

Prüfungsverfahren.

Es scheint mir nicht ausgeschlossen, daß das ungünstige Urteil, welches Wagner über die bei der Justierung der Büretten erreichbare Genauigkeit fällt, zum Teil auf das von ihm gewählte Prüfungsverfahren zurückzuführen ist. Dieses Verfahren: durch Summierung der einzeln bestimmten Fehler aneinanderstoßender kleiner Teilabschnitte diejenigen größerer Intervalle bis zum Gesamtinhalt zu ermitteln, obwohl es anscheinend in der Regel zur Anwendung kommt, ist aber vom methodologischen Standpunkte zu verwerfen. Da nämlich der Beobachtungsfehler von der Größe des Intervalls nur in geringem Maße abhängig, mithin für 1 oder 2 ccm nahezu ebenso groß ist, wie etwa für 50 ccm, so wächst durch die Summierung von n kleinsten Abschnitten zur Ermittlung eines n -fach größeren Raumes die effektive Unsicherheit der gewonnenen Werte mit zunehmender Größe des summierten Raumes und ist deshalb weit beträchtlicher, als wenn der größere Raum direkt bestimmt worden wäre. Setzen wir für das Einheitsintervall a den Beobachtungsfehler f mit Ostwald und Wagner zu 10 cmm an, so ist die mittlere Unsicherheit für n Intervalle $= \sqrt{f_1^2 + f_2^2 + \dots + f_n^2}$. Demnach erreicht sie für eine 50 ccm-Bürette die in der folgenden Tafel aufgeführten Beträge.

Intervall 0 bis	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40	50
Mittl. Unsicherheit in cmm													
wenn $f = 10$ cmm für 2 ccm	10	14	17	20	22	24	26	28	30	32	39	45	50
wenn $f = 10$ cmm für 1 ccm	14	20	24	28	32	35	37	40	42	45	55	63	71

Die Zahlen gelten unter der Voraussetzung, daß die einzelnen Intervalle durch Wägung bestimmt sind. Sie zeigen, daß, selbst wenn

²⁰⁾ Über die Anfertigung und Korrektion von Büretten. Journ. f. prakt. Chemie 1882, 25, S. 452, auch in: Ostwald und Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chem. Messungen. 2. Aufl. S. 136.

In den Chem. News 1902, S. 77 (Referat in der Deutschen Mechanikerzeitung 1902, S. 48) empfiehlt Cushman als neu die von Ostwald beschriebene

als Maßeinheit 2 ccm gewählt werden, der aus der Summierung abgeleitete Gesamtinhalt mit einer Unsicherheit behaftet ist, die den vollen Betrag der bei der Eichung zugelassenen Fehlergrenze erreicht, während sie bei direkter Bestimmung 10 cmm kaum überschreiten würde.

Für diejenigen, welche der Wägung die Messung vorziehen, hat Ostwald²⁰⁾ eine Methode angegeben. Man läßt aus der Bürette sukzessive die 1 oder 2 ccm-Intervalle in eine mit zwei Marken versehene „Kalibrierpipette“ treten. In der Nähe ihrer oberen Marke hat die Pipette eine Teilung, die $1/_{100}$ oder (nach den „Physiko-chemischen Messungen“ sogar) $1/_{1000}$ ccm abzulesen bez. zu schätzen gestattet. Entleert wird sie durch eine vermittelst Kautschukschlauchs angesetzte Auslaufspitze, die „ziemlich eng sein muß, damit die nachbleibende Benetzung gering und gleichmäßig ausfällt“. Die Messung geschieht in der Weise, daß man zunächst beide Geräte auf die Nullmarke einstellt, dann das Wasser genau bis zum 2 ccm-Striche aus der Bürette in die Pipette treten läßt und an deren Teilung den Fehler des Intervalls in cmm abliest. Fehlt die Hilfsteilung, so läßt man das Wasser aus der Bürette genau bis zur oberen Marke der Pipette ab und schätzt den Fehler des Intervalls der Bürette an deren eigener Teilung. Wird danach die Pipette wieder bis zur unteren Marke entleert, so kann man ein weiteres Intervall ausmessen u. s. f. — Den Fehler der Pipette bestimmt man, „indem man sie 10 bis 20 mal in ein tariertes Glas entleert“ und aus dem Gewicht des Wassers den Inhalt ermittelt. — Über die Bestimmung des Fehlers der Teilung der Pipette wird nichts gesagt.

Die Methode leidet nicht nur unter den Mängeln, die wir oben nachgewiesen haben, sondern auch unter denjenigen, die dem

Messungsverfahren als solchem anhaften. Daß Ostwalds Ansicht, „die Gesamtkorrektionen zeigen keine größeren Fehler, da die einzelnen Ablesefehler sich ausgleichen“,

und abgebildete Einrichtung mit Hilfsteilung in der Nähe der Nullmarke der Pipette.

Morse und Blalock (Referat in Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, S. 745) haben eine auf gleichen Prinzipien beruhende Vorrichtung angegeben, die auch zur Bestimmung des Fehlers größerer Geräte dienen kann.

theoretisch nicht zutrifft, haben wir gezeigt. Außerdem aber geht die effektive Unsicherheit in der Bestimmung des Inhalts der Pipette ihrem vollen Betrage nach in die Messungen ein. Nimmt man diese Unsicherheit auch nur zu 1 cmm an, so wird beispielsweise bei einer Bürette von 30 ccm der Gesamtinhalt je nach der Größe der Pipette um 15 bez. 30 cmm verfälscht. Hierzu kommt noch, daß das Wasser nicht (wenigstens nicht nach der Abbildung bei Ostwald; bei Cushman ist es der Fall) aus der zur Bürette gehörigen Auslaufspitze tritt, sondern direkt aus der Schlauchbüchse, also weit schneller, als bei dem späteren Gebrauche in der Praxis. Der Raumgehalt der Bürette muß deshalb, soweit dieser Umstand in Frage kommt, stets zu klein gefunden werden. Über die Wartezeit und namentlich darüber, wie es mit dem während der Entleerung der Pipette in der Bürette nachgeflossenen Wasser zu halten sei, sind keine Bestimmungen getroffen. Daß aber die Ergebnisse der Messungen ganz verschieden ausfallen müssen, je nachdem man den, bei der Schnelligkeit des Ausflusses aus der Bürette nicht unerheblichen Nachlauf in die Pipette mit übertragen läßt oder nicht, ist selbstverständlich. Infolge des Fehlens dieser notwendigen Bestimmungen hat beispielsweise in einem zu meiner persönlichen Kenntnis gelangten Falle ein junger Chemiker eine 30 ccm-Bürette um fast 100 cmm größer gefunden, als sie tatsächlich war. — Ebenso fehlt es an einem Hinweis darauf, daß die Pipette vor der eigentlichen Messung erst einmal in normaler Weise entleert sein muß; geschieht dies nicht, so wird das zuerst geprüfte Bürettenintervall um den Betrag des Benetzungsrückstandes in der Pipette zu klein gefunden.

Auch in minder wichtigen Beziehungen steht die Methode dem Verfahren durch Wägung nach. So ist infolge der Verschiedenheit der kapillaren Verhältnisse in der Bürette und den weit engeren Röhren der Pipette die Höhe des Meniskus in beiden Geräten sehr verschieden. Es bedarf ferner außer den beiden Ablesungen an den Marken der Bürette auch noch zweier an denen der Pipette. Ostwald meint zwar, die Ablesefehler an der Pipette fielen „kaum“ ins Gewicht; allein dies ändert nichts an der Tatsache, daß sie vorhanden sind und die Unsicherheit des Resultats vergrößern. Von gleicher Größenordnung sind auch die Unsicherheiten, die entstehen, wenn der Fehler eines Intervalls der Bürette an ihrer eigenen Teilung abgelesen wird. Die so ermittelten Werte werden von allen kleinen Unregel-

mäßigkeiten der Teilung beeinflußt, und so gering diese auch sein mögen, so stimmen sie doch schlecht zu den hohen Anforderungen an die Genauigkeit der Büretten.

Äußerungen über den Wert dieser Methode sind mir aus der Literatur nicht bekannt geworden. Doch bemerkte Professor Ost, der „um das Prüfungsverfahren abzukürzen“ eine Pipette von 10 ccm Inhalt benutzte, daß ihm dieser Apparat keine hinreichend übereinstimmenden Ergebnisse geliefert habe; auch hätten die Verbindungsschläuche gestört, so daß er zum direkten Auswägen zurückgekehrt sei. Diese ungünstigen Erfahrungen sind durch eine Reihe von in der Normal-Eichungskommission angestellten Versuchen auch noch in anderen Beziehungen bestätigt worden. Zu den Versuchen wurde eine in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte Bürette zu 50 ccm Inhalt benutzt, deren Fehler an den 10 ccm-Intervallen sehr sorgfältig bestimmt waren. Die 2 ccm fassende Kalibrierpipette war genau nach Ostwalds Angaben verfertigt. Die Bürette, die auch zu zahlreichen anderen Beobachtungen gedient hatte, war mit einer Auslaufspitze versehen, aus der sie in 52,5 Sekunden auslief. Diese Spitze war mittels eines Kautschukschlauchs mit dem Zuleitungsrohr der Pipette verbunden, die ihrerseits mit einer Auslaufspitze versehen wurde, durch die sie sich in 39 Sekunden entleerte. Sowohl bei der Bürette, wie bei der Pipette wurde eine Wartezeit von 2 Minuten innegehalten. Der Fehler des betreffenden 2 ccm-Abschnitts der Bürette wurde einmal an der Teilung der Pipette abgelesen, außerdem aber auch durch Wägung des aus dieser ausgeflossenen Wassers ermittelt. Es wurde mit aller möglichen Sorgfalt verfahren; kleine Ungenauigkeiten bei der Einstellung auf die Marken, sowohl bei der Bürette wie bei der Pipette wurden rechnerisch berücksichtigt. Der Fehler der Pipette, sowie derjenige ihrer Teilung war durch Auswägung des unter den angegebenen Bedingungen ausgeflossenen Wassers bestimmt. Die lange Wartezeit wurde innegehalten, um allen Nachlauf zu vermeiden. In der Bürette trat solcher niemals ein, wohl auch deswegen, weil die einzelnen Abschnitte absichtlich sehr langsam entleert wurden, dagegen regelmäßig in der Pipette. Dieser 1—2 cmm nicht überschreitende Nachlauf wurde bei Ableitung des Fehlers des betreffenden Abschnitts ebenfalls in Rechnung gezogen.

Wir werden später nachweisen, daß der Raumgehalt einer Bürette — die Innehaltung von 2 Minuten Wartezeit bei jeder Wägung vorausgesetzt — wenn man ihn durch Summierung kleinerer aneinanderstoßender Ab-

schnitte, z. B. der einzelnen 5 oder 10 ccm-Intervalle, bestimmt, größer wird, als wenn man das betreffende Intervall direkt, also von der Nullmarke an ermittelt. Unsere Erwartung, dies bei der Summierung der 2 ccm-Abschnitte in besonders hohem Maße bestätigt zu sehen, wurde aber getäuscht, indem die Zehner-Abschnitte, also auch der Gesamtinhalt, durch die Summierung nicht unbeträchtlich kleiner gefunden wurden, als bei der direkten Bestimmung. Dies beruhte auf zwei bis dahin nicht oder doch nicht ausreichend gewürdigten Fehlerquellen: der Verdampfung, die das Wasser während der Wartezeit in dem Becherglase erfuhr, in dem es aufgefangen wurde, und einem Umstande, der die Bestimmung des Raumgehalts der Pipette verfälschte.

Die Größe der Verdampfung ist, abgesehen von der Temperatur, wesentlich abhängig von der Verdampfungsfläche und nur in sehr geringem Maße von der Menge der Flüssigkeit. Sie wurde nachträglich für 2 ccm zu rund 5 mg ermittelt. Der Inhalt der Pipette war bestimmt worden, als sie in die Versuchsanordnung für die Prüfung der Bürette eingeschaltet war, und unter diesen Verhältnissen um 6 cmm zu groß gefunden worden. Als späterhin zur Aufklärung der Abweichungen die Prüfung der isolierten Pipette wiederholt wurde, zeigte sie sich um 6 cmm zu klein. Es ergab sich nun bei näherer Untersuchung, daß durch den Druck der in der Pipette befindlichen Wassersäule der zuleitende Kautschukschlauch erweitert und dadurch ein Austritt von Wasser aus demselben herbeigeführt wurde, sodaß durch Verschieben des Quetschhahns auf diesem Schlauche der Fehler der Pipette von — 6 cmm auf + 36 cmm gebracht werden konnte. Berücksichtigt man beide Fehlerquellen, so ergibt in der Tat die Summierung der 2 ccm-Intervalle einen größeren Raumgehalt für die Bürette, als wenn die betreffenden Teillabschnitte direkt von der Nullmarke ab bestimmt werden. Eine Mitteilung dieser Zahlen unterlasse ich,

da sie wegen der Unsicherheit der nachträglich ermittelten Korrekturen auf materielle Richtigkeit keinen Anspruch machen können.

Die vorstehenden Darlegungen werden gezeigt haben, daß zu den theoretischen Mängeln des Verfahrens noch sehr schwere praktische kommen. Auch muß ich gestehen, daß mir der von Ostwald betonte Zeitgewinn bei dem Gebrauche der Kalibrierpipette gegenüber der Wägung nicht vorhanden zu sein scheint. In letzterem Falle wird das Wasser in das Becherglas entleert und dies gewogen, im ersten fließt es in die Pipette, wird hier geschätzt und muß dann genau bis zur Nullmarke abgelassen werden. Wenn hierbei wirklich eine Zeitsparnis zu Gunsten der Pipette bestehen sollte, so ist sie jedenfalls zu gering, als daß sie irgend in Betracht kommen könnte.

Um die Mängel des Summierungsverfahrens zu vermeiden und eindeutige Raumgehaltsangaben zu sichern, werden nach den Prüfungsbestimmungen der Normal-Eichungskommission die Fehler der Bürette durch Entleerung von der Nullmarke an ermittelt. Für die Entleerung beim praktischen Gebrauche empfiehlt R. Fresenius den freien Ablauf, weil durch die sich mit der Flüssigkeit frei vermischenden Tropfen die Endpunkte der beim Titrieren eintretenden Reaktion leichter und schärfer erkannt werden, als bei Ablauf an der Wand. Letzteres Verfahren wird bei der amtlichen Prüfung gewählt, es muß deshalb bei geeichten Büretten auch in der Praxis angewandt werden, weil bei ihm etwas mehr (auf 50 ccm etwa 6 cmm) austritt, als bei der anderen Methode. Die Auslaufspitze ist, wie nochmals hervorgehoben werden soll, dauernd so an die Wand des zur Aufnahme des Wassers dienenden Gefäßes zu legen, daß sie mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Außerdem ist eine Wartezeit von zwei Minuten innerzuhalten, die Ablesung also erst nach Verlauf dieser Zeit vorzunehmen.

Nachlauf von Wasser in der Bürette V nach $\frac{1}{2}$ bis 6 Minuten. Einheit cmm.

Inter- val- Min.	0—10	0—50	0—10	0—50	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	0—10	0—30	0—40	0—50	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	0—20	0—30	0—40	0—50
$\frac{1}{2}$	22	4	6	2	5	8	2	3	2	4	3	3	1	2	—	—	—	—	—	—	—	0
1	32	7	12	3	14	10	4	7	6	8	5	6	3	5	2	2	2	1	2	2	2	1
2	41	39	20	7	19	15	7	12	10	17	12	13	6	7	6	5	6	3	6	5	3	2
3	—	—	—	—	21	16	9	17	17	22	28	27	12	10	10	8	10	10	—	—	—	3
4	—	—	—	—	24	17	11	20	22	28	42	42	21	13	15	15	14	15	—	—	—	5
5	—	—	—	—	27	17	11	22	25	30	51	54	44	13	19	18	15	19	—	—	—	5
6	—	—	—	—	29	17	14	22	28	33	59	61	55	15	22	20	17	22	—	—	—	7
Auslz.	4,0	28,5	6,1	38,5	7,7	8,5	9,6	11,5	15,0	16,2	25,7	37,3	52,5	12,3	14,6	15,0	18,0	23,6	25	39	59	82,5

Bestimmt man nun nach diesen Vorschriften die Fehler der Bürette, so könnten sie mit den durch Summierung derjenigen an einander stoßender kleinerer Teilabschnitte abgeleiteten, auch wenn gar keine Beobachtungsfehler begangen würden, nur übereinstimmen, wenn alle Ablesungen jedesmal erst nach vollständig beendetem Nachlauf vorgenommen würden, oder wenn der Nachlauf, der in den summierten einzelnen Intervallen eintritt, gleich dem des direkt bestimmten größeren Abschnitts wäre. Die vorstehende Tabelle zeigt aber, daß diese Bedingungen nicht erfüllt werden.

Es ergibt sich zunächst, daß die Auslaufzeit und mit ihr der Nachlauf in gleich großen, aber in verschiedenen Höhen der Bürette gelegenen Abschnitten infolge der Verschiedenheit des Druckes verschieden ist. So entleert sich bei einer Gesamtauslaufzeit von 52,5 Sekunden das Intervall $\frac{1}{10}$ in 7,7, das Intervall $\frac{1}{50}$ in 15,0 Sekunden, also in fast der doppelten Zeit. Dementsprechend beträgt der Nachlauf nach zwei Minuten in letzterem Abschnitt etwa die Hälfte des in ersterem Abschnitt und während er in den fünf 10 ccm-Intervallen insgesamt auf 63 cmm ansteigt, erreicht er im Intervall $\frac{1}{50}$ nur 6 cmm. Da, wie wir weiterhin sehen werden, die Ausflußzeit auch den Benetzungsrückstand in der Bürette merklich modifiziert, so müssen, unabhängig von einer Wartezeit, aus geometrisch gleichen, aber in verschiedenen Höhen gelegenen Abschnitten, verschiedene Mengen Wasser abfließen. Vergleichen wir nun die in der folgenden Tabelle aufgeführten

Einheitsintervall, je größer der summierte Abschnitt, je kürzer die Auslaufzeit, und zwar entsprechen die Differenzen — wenigstens bei Bürette V, für welche der Nachlauf in den 10 ccm-Intervallen bestimmt ist — angenähert den Differenzen des Nachlaufs. Es beträgt nämlich nach Seite 987 der Nachlauf, je nachdem er bei Entleerung von der Nullmarke bis zu einer zweiten direkt bestimmt (N_1) oder durch Summierung des in den einzelnen 10 ccm-Abschnitten eintretenden abgeleitet wird (N_2) in cmm:

Intervall	Nachlauf		Differenz		$D_1 - D_2$
	für N_1	für N_2	d. Nachl. D_1	d. Fehler D_2	
0-10	19	19	0	0	0
0-20	17	34	-17	-2	-15
0-30	12	41	-29	-18	-11
0-40	13	53	-40	-32	-8
0-50	6	63	-57	-40	-17

Die Abweichungen zwischen den Differenzen des Nachlaufs und der Fehler beruhen jedenfalls darauf, daß bei der direkten Entleerung eines größeren Intervalls ein Teil der an den höher gelegenen Stellen der Wandung haftenden Flüssigkeit Zeit findet nachzufließen und, ohne in den Nachlauf einzutreten, mit entleert wird. Das direkt bestimmte größere Intervall muß dann um den Betrag dieses verminderter Benetzungsrückstandes größer erscheinen, als der Differenz der Nachläufe entspricht. Diese Annahme wird durch das Vorzeichen von $D_1 - D_2$, außerdem aber auch durch die Ergebnisse von Versuchen bestätigt, bei denen die Fehler

Fehler der Büretten V—VIII (Einheit cmm), welche bei Ablauf des Wassers von der Nullmarke bis zur zweiten angegebenen Marke bestehen (Spalte I), mit denen, welche ermittelt wurden (Spalte II) durch Summierung der Fehler

Intervall 0 bis	der einzelnen 5 ccm-Intervalle						der einzelnen 10 ccm-Intervalle						Intervall 0 bis				
	Bür. V. Ausl. 52,5 Sek.			Bür. VI Ausl. 68 Sek.			Bür. VII Ausl. 84 Sek.			Bür. V. Ausl. 52,5 Sek.			Bür. VIII. Ausl. 79 Sek.	Intervall 0 bis			
	I	II	I-II	I	II	I-II	I	II	I-II	I	II	I-II	I	II	I-II		
10	-16	+1	-17	-14	-15	+1	-27	-29	+2	-16	-16	0	-26	-26	0	10	
20	-30	-2	-28	+1	+2	-1	-1	+1	-2	-30	-28	-2	-28	-4	-24	20	
30	+38	+9	-47	-35	+2	-37	-8	+7	-15	-38	-20	-18	-23	+2	-25	30	
40	-61	+5	-66	-46	+8	-54	-38	-1	-37	-61	-29	-32	-24	+21	-45	40	
50	-36	+42	-78	-49	+18	-67	-15	+	6	-21	-36	+4	-40	-15	+19	-34	50

so erweisen sich die durch Summierung abgeleiteten Raumgehaltsangaben größer, als die durch direkte Bestimmung der betr. Intervalle gewonnenen. Die Werte weichen um so mehr von einander ab, je kleiner das

der Bürette V ohne Innehaltung einer Wartezeit — also ohne daß Nachlauf eingetreten wäre — bestimmt wurden und deren Ergebnisse in der folgenden Zusammenstellung enthalten sind (Einheit ccm).

Interv. 0 bis	Auslaufzeit 39 Sek.			Auslaufzeit 52,5 Sek.			Auslaufzeit 82,5 Sek.			Interv. 0 bis
	I	II	I-II	I	II	I-II	I	II	I-II	
10	-21	-21	0	-32	-32	0	-19	-19	0	10
20	-47	-62	+15	-58	-56	-2	-36	-33	-3	20
30	-55	-58	+3	-62	-52	-10	-35	-20	-15	30
40	-94	-81	-13	-70	-65	-5	-35	-16	-19	40
50	-73	-56	-17	-41	-38	-3	+4	+31	-27	50

Die summierten und die direkt ermittelten Fehler stimmen in der Tat erheblich besser überein, wenn es auch dahingestellt bleiben muß, weshalb die größten Differenzen bei der längsten Ausflußzeit bestehen und bei einer Ausflußzeit von 39 Sekunden die durch Summierung abgeleiteten Raumgehalte

Differenzenbildung abgeleitet wurden. Da die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten sich als von der Ausflußzeit unabhängig erwiesen, so gebe ich, um die Zahlen nicht zu häufen, die Mittelwerte der Fehler in cmm für beide Auslaufzeiten.

Intervall	Fehler	Intervall	Fehler	Intervall	Fehler	Intervall	Fehler
							$\%_{50}$
							— 18,6
$0/_{10}$	— 25,6	$0/_{20}$	— 46,9	$0/_{30}$	— 48,5	$0/_{40}$	— 52,6
$0/_{20}$ — $10/_{20}$	— 27,6	$20/_{30}$ — $30/_{30}$	— 57,3	$10/_{40}$ — $30/_{40}$	— 48,0	$40/_{50}$ — $50/_{50}$	— 55,0
$0/_{30}$ — $10/_{30}$	— 29,4	$0/_{40}$ — $20/_{40}$	— 37,5	$0/_{50}$ — $30/_{50}$	— 48,9		
$0/_{40}$ — $10/_{40}$	— 27,4	$20/_{50}$ — $70/_{50}$	— 38,8				
$0/_{50}$ — $10/_{50}$	— 26,6						
$10/_{20}$	— 19,3	$10/_{30}$	— 19,1	$10/_{40}$	— 25,2	$10/_{50}$	— 8,0
$0/_{20}$ — $0/_{10}$	— 21,3	$0/_{30}$ — $0/_{10}$	— 22,9	$0/_{40}$ — $0/_{10}$	— 27,0	$0/_{50}$ — $0/_{10}$	— 7,0
		$20/_{30}$	+ 8,8	$20/_{40}$	— 15,1	$20/_{50}$	+ 20,2
		$0/_{20}$	— 1,6	$0/_{40}$ — $0/_{20}$	— 5,7	$0/_{50}$ — $0/_{20}$	+ 28,3
				$30/_{40}$	— 4,6	$30/_{50}$	+ 30,3
				$0/_{40}$ — $0/_{30}$	— 4,1	$0/_{50}$ — $0/_{30}$	+ 29,9
						$40/_{50}$	+ 37,1
						$0/_{50}$ — $0/_{40}$	+ 34,0

in zwei Fällen sogar kleiner sind, als die direkt bestimmten. Es ist somit anzunehmen, daß, wenn man unter Innehaltung einer Wartezeit von zwei Minuten die Fehler durch Summierung abgeleitet hat und die Bürette von der Nullmarke entleert, das betr. Intervall um etwa $1\%_{\text{oo}}$ kleiner ist und umgekehrt, daß ein nicht von der Nullmarke begrenzter Abschnitt um etwa $1\%_{\text{oo}}$ größer ist, als die Fehler besagen, wenn diese von der Nullmarke an bestimmt worden sind. Wesentlich günstiger liegt die Sache, wenn bei der Bestimmung der Fehler keine Wartezeit innegehalten wird, da dann durch einen der Ableitung der Fehler widersprechenden Gebrauch der Bürette nur geringe Abweichungen entstehen. Um dies mit Sicherheit zu entscheiden, sind mit der Bürette V bei 52,5 und 82,5 Sekunden Ausflußzeit die Versuche systematisch wiederholt, indem die 10, 20, 30, 40 cmm-Intervalle sowohl direkt bestimmt, wie durch

Die mittlere Abweichung der berechneten von den beobachteten Werten ist $\pm 4,0$ bez. $— 0,4$ cmm. Von den 40 Differenzen betrugen vier 10 cmm und mehr, 24 weniger als 5, und 12 lagen zwischen 5 und 10 cmm. Wenn sich nun auch gezeigt hat, daß bei einer Auslaufzeit von 82,5 Sekunden zwischen summierten und direkt bestimmten Abschnitten noch systematische Abweichungen bestehen, derart, daß der Gesamtinhalt bei Summierung um etwa $0,5\%_{\text{oo}}$ größer wird, als bei direkter Bestimmung, so scheinen doch bei einer Ausflußgeschwindigkeit von etwa 60 Sekunden, falls keine Wartezeit innegehalten wird, die Abmessungen mit der Bürette in jeder Höhe des Rohres hinlänglich richtige Ergebnisse zu liefern. Büretten, die ohne Wartezeit justiert sind, haben somit in dieser Beziehung einen wesentlichen Vorteil vor den anderen.

(Schluß folgt.)

Referate.

Analytische Chemie.

William H. Sodeau. Ein verbesselter Apparat für exakte Gasanalyse. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 22, 187.)

Durch einige Verbesserungen des von Macfarlane und Caldwell konstruierten Apparates hat der Verfasser einen gasanalytischen Apparat geschaffen,

mit dem Resultate von großer Genauigkeit erhalten werden können. Das Gasmeßrohr und das Niveaurohr befinden sich in einem größeren mit Wasser gefüllten Glaszylinder; der Stand des Quecksilbers in den Röhren wird durch ein außerhalb angebrachtes, mit Quecksilber gefülltes Gefäß, welches mittels Rollen und Schnürlauf leicht beweglich aufgehängt ist, reguliert.