

diese Angabe gegenüber dem entgegenstehenden erdrückenden Material gar keinen Wert.

Meine Angaben über die Orthosalpetersäure $N(OH)_5$ und über die durch Wasserabspaltung daraus entstehenden Verbindungen halte ich daher dem ganz unbegründeten Angriffe von F. W. Kuester gegenüber in vollem Maße aufrecht.

Über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse.

Von W. Schloesser.*)

[Schluß von S. 989.]

Wirkung der Ausflußzeit
auf die Angaben der Bürette.

Nach der Tabelle auf Seite 987 werden die Angaben der Bürette durch die Ausfluß-

ließ man Wasser mit verschiedener Geschwindigkeit ausfließen und bestimmte aus der eingetretenen Gewichtszunahme der Röhren die Menge des an den Wandungen haften gebliebenen Wassers. Die Resultate dieser zahlreichen Versuche, wie sie sich durch graphische Interpolation auf gleiche Zeiten ergeben, enthält die folgende Tabelle.

Der Benetzungsrückstand ist hiernach eine Funktion der Ausflußgeschwindigkeit und des Durchmessers der Röhre: je kürzer die erstere und je kleiner der letztere, um so größer im Verhältnis zur abgeflommenen Menge ist der Rückstand. Wenn sich eine streng gesetzmäßige Abhängigkeit von diesen beiden Faktoren in den Zahlen nicht ausspricht, so liegt dies daran, daß die Menge des Rückstandes zum Teil durch die Adhäsion, zum Teil durch die Reibung an der Ausfluß-

Nr. d. Röhre	1		2		3		4		5	
Durchmess.	1,989 cm		1,525 cm		1,023 cm		0,663 cm		0,374 cm	
Inhalt	310,5 ccm		182,6 ccm		82,2 ccm		34,5 ccm		5,9 ccm	
	Benetzungsrückstand									
Auslaufzeit Minuten	ccm	i. Verhältnis zum Inhalt	ccm	i. Verhältnis zum Inhalt	ccm	i. Verhältnis zum Inhalt	ccm	i. Verhältnis zum Inhalt	ccm	i. Verhältnis zum Inhalt
$\frac{1}{3}$	2,197	1 : 141	1,620	1 : 113	0,963	1 : 85	0,840	1 : 41	0,480	1 : 12
$\frac{2}{3}$	1,728	180	0,902	202	0,668	123	0,568	61	0,380	16
1	1,432	217	0,538	339	0,521	158	0,460	75	0,340	17
2	0,801	388	0,385	474	0,244	337	0,396	87	0,311	19
4			0,296	617	0,242	340	0,365	95	0,244	24
7					0,228	361	0,342	101		
12					0,212	388	0,296	117		
19					0,183	449				

zeit insofern verändert, als der Nachlauf, der während der Wartezeit eintritt, mit zunehmender Auslaufzeit geringer wird. In gleicher Weise wirkt aber die Geschwindigkeit des Auslaufs auch auf die Menge der an der Wandung des Rohres haften bleibenden Flüssigkeit. Um diese Abhängigkeit

öffnung bedingt wird. Man wird deshalb aus den Versuchen nur den Schluß ziehen, daß die Angaben der Bürette mit längerer Auslaufzeit größer werden und daß diese für die Angaben um so geringere Bedeutung hat, je größer der Durchmesser des Rohres ist. Dieser Schluß wird durch die folgenden, so-

Fehler der Büretten I—V in cmm bei verschiedenen Auslaufzeiten in Sekunden

Interv.	Bürette I			Bürette II			Bürette III			Bürette IV			Bürette V		
	Auslaufz.	Differ.	In- terv.	Auslaufz.	Differ.	In- terv.	Auslaufz.	Differ.	In- terv.	Auslaufz.	Differ.	In- terv.	Auslaufz.	Differ.	In- terv.
0 bis	27	45		0 bis	33	94	0 bis	80	90	0 bis	45	110	0 bis	52,5	82,5
10	+ 9	- 1	+ 10	8	- 28	- 38	+ 10	15	- 25	- 5	- 20	50	- 84	- 24	- 60
20	- 26	- 24	- 2	18	- 31	- 21	- 10								
30	- 65	- 41	- 24	28	- 102	- 47	- 55								
40	- 26	+ 23	- 49	38	- 120	- 45	- 75								
47,5	- 58	- 9	- 49	48	- 109	- 19	- 90								
50	- 54	- 6	- 48	50	- 148	- 35	- 113								

zahlengemäß zu ermitteln, wurden im Jahre 1891²¹⁾ folgende Versuche angestellt. Aus Glasröhren von 1 m Länge, aber von verschiedenem Durchmesser, die an einem Ende zu einer Ausflußöffnung ausgezogen waren,

*) Auf S. 960, Sp. 1, Abs. 1, Z. 9—15 bitte ich zu lesen: „so hat man von den Zahlen in Tafel 2 die für 720 mm und 15° angegebene Zahl (—57)

zu subtrahieren, in Tafel 1 dieselbe Zahl zu addieren. Demnach wird beispielsweise in Tafel 1 als Zulage für 20° 2642 stehen und in Tafel 2 für 760 mm und 20° + 38 zu finden sein.“

²¹⁾ Ich betone das Jahr mit Rücksicht auf die Bemerkung Wagners (Seite 33 der Habilitationsschrift): wissenschaftliche Versuche über die Dauer des Abflusses seien für die Normal-Eichungs-Kommission „scheinbar“ nicht zu gewinnen gewesen.

wie die auf Seite 988 mitgeteilten Zahlen bestätigt, wobei dahingestellt bleiben kann, ob die Verwendung von Büretten mit einer Auslaufzeit von $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten praktisch sich empfiehlt. Da bei Bürette V gemäß Tabelle in den Intervallen $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{50}$ nach zwei Minuten bei einer Auslaufzeit von 82,5 Sekunden 12 bez. 4 cmm weniger nachgelaufen sind, als bei 52,5 Sekunden, so ist die Vergrößerung des Intervalls $\frac{1}{50}$ durch Verlängerung der Auslaufzeit zum weitaus überwiegenden Teile durch den Mehrablauf des Wassers, also die Verminderung des Benetzungsrückstandes bedingt.

Da die Beobachtungen an der Bürette um so genauer werden müssen, je geringer der Benetzungsrückstand und je geringer der Nachlauf, so empfiehlt es sich, diesen Geräten eine verhältnismäßig lange Auslaufzeit zu geben, durch welche beides gesichert wird. Besondere Vorschriften für die Dauer der Auslaufzeit hat die Normal-Eichungs-Kommission nicht erlassen. Wohl aber hat sie von Beginn ihrer Tätigkeit auf diesem Gebiete bei den Fabrikanten dahin gewirkt, daß diese Zeit, welche anfangs teils erheblich zu kurz (z. B. für Büretten von 50 ccm nur zu 25 Sekunden), teils wieder erheblich zu lang (z. B. 130 Sekunden, ja selbst für kleine Meßpipetten 60 Sekunden und mehr) gewählt war, sich in geeigneten Grenzen hielt (für Büretten von 50 ccm z. B. ca. 60 Sekunden). In diesem Fehlen einer besonderen Bestimmung erblickt Wagner einen Mangel. Um „gleichmäßige Ablesungen zu erhalten“, meint er (S. 33 seiner Habilitationsschrift), müsse man entweder nach beendetem Ablaufe warten, bis kein Nachlauf mehr erfolgt, oder die Ausflußzeit so regeln, daß überhaupt kein Nachlauf eintritt.

Zunächst ist nicht ganz klar, was unter „Gleichmäßigkeit“ der Ablesung gemeint ist. Soll das Wort bedeuten, daß nur unter den von Wagner angegebenen Bedingungen die Übereinstimmung der Beobachtungen verschiedener Beobachter herbeigeführt werden könne, so ist zu bemerken, daß diese Übereinstimmung sich auch durch jede andere Definition des von der Bürette angegebenen Raumgehalts sichern läßt. Man kann demnach ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeit des Ablaufs für den Raumgehalt ebenso denjenigen Stand der Flüssigkeit als maßgebend festsetzen, der im Augenblicke des Eintretens der Reaktion (bei der Prüfung den, der beim Erreichen einer gewissen Marke) besteht, wie denjenigen, der dem konstant gewordenen Niveau der Flüssigkeitssäule entspricht, oder auch einen aus den zwischen diesen beiden Grenzen gelegenen

Punkten wählen. Welche Definition anzunehmen sei, kann lediglich auf Grund praktischer Erwägungen entschieden werden. Da man nun beim Titrieren, wenn der Eintritt der Reaktion erwartet wird, die Flüssigkeit nur tropfenweise in kurzen Zwischenräumen austreten läßt, so würde die Ablesung durch die in den verschiedenen Fällen etwas verschiedene Zeit modifiziert werden, welche von der Verlangsamung des Auslaufs bis zum Eintritt der Reaktion bez. bis zur Ablesung verstreicht. Andererseits hat das Abwarten einer konstanten Höhe der Flüssigkeit in der Bürette wieder den Nachteil, daß unter Umständen eine sehr lange Zeit (10 Minuten und mehr) vergehen würde. Da nun aber, wie von verschiedenen Seiten hervorgehoben wurde, bei längerer Wartezeit der Vorteil der maßanalytischen Methode, das rasche Arbeiten, verloren gehen würde, so wurde die verhältnismäßig kurze Frist von zwei Minuten festgesetzt.

Wagner ist es nun „unbegreiflich“, weshalb die Normal-Eichungs-Kommission nicht, statt eine Wartezeit vorzuschreiben, die Ausflußzeit so geregelt hat, daß überhaupt kein Nachlauf eintritt. Sie hätte dann „nur für Hahnbüretten die geeignete Ausflußzeit festzusetzen und geeichte Ausflußspitzen einzuführen“ brauchen. Wie Wagner sich die Einführung auf Zeit geeichter Ausflußspitzen gedacht hat, ist mir nicht recht verständlich. Unmöglich kann gemeint sein, daß jede individuelle Bürette mit einer auf ihre Auslaufzeit geeichten individuellen Spitze versehen sein soll, denn dies würde dem jetzt bei der Eichung bestehenden Verfahren gleichkommen, bei dem Spitze und Bürettenrohr mit derselben Nummer versehen werden und die eigentliche Spitze noch einen Stempel erhält, um eine Änderung der Auslauföffnung und damit der Auslaufzeit zu verhindern. Andererseits läßt sich durch einen Stempel auf der Spitze nicht einmal für Büretten gleicher Größe dokumentieren, daß diese aus ihr in einer gewissen Zeit sich entleeren, da die Auslaufzeit doch nicht lediglich vom Inhalt, sondern auch von der Länge des Rohres abhängt. Soll die Auslaufzeit, wie es sich in der Tat empfiehlt, angegeben werden, so geschieht dies zweckmäßiger auf dem Rohre der Bürette und nicht auf der Spitze. Denn wie durch besondere Versuche festgestellt worden ist, hat die Form der Auslaufspitze für die Angaben der Bürette keine Bedeutung. Spitzen, die nach der Vorschrift bis zur Grenze der guten Haltbarkeit ausgezogen waren, und solche, denen man absichtlich eine abnorm stumpfe Form gegeben hatte, lieferten sowohl in Bezug auf

den Nachlauf, wie in Bezug auf die Raumgehaltsangaben übereinstimmende Resultate. Die Konstanz der Angaben der Bürette hängt demnach nicht an einer individuellen Spitze, sondern ist lediglich durch die Auslaufzeit bedingt. Ist daher die gestempelte Ablaufspitze beschädigt, so reicht es aus, eine andere einzusetzen, durch die sich die Bürette in der auf ihrem Rohre vermerkten Zeit entleert.

Auf Grund seiner Versuche, deren Ergebnisse samt denjenigen einer Beobachtung von Professor Ost und solchen der Normal-Eichungs-Kommission aus 1891 in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, verlangt Wagner nun (S. 34) anscheinend für Büretten aller Größen „eine minimale Ausflußzeit von 40 oder besser 45 Sekunden“, weil der dann noch eintretende Nachlauf vernachlässigt werden könne.

unwahrscheinlich, daß bei jener Bürette schon infolge einer Verlängerung der Auslaufzeit von 23 auf 45 Sekunden kein Nachlauf mehr eintrat, während doch bei 5 Sekunden Auslaufzeit ein nur unwesentlich größerer Nachlauf bestand, als bei 23 Sekunden. Ebenso unwahrscheinlich ist es, daß bei der 40 ccm-Bürette schon bei einer Auslaufzeit von 35 Sekunden ein Nachlauf nicht mehr beobachtet werden konnte, während er bei allen 50 ccm-Büretten selbst nach 6 Minuten noch nicht beendet war. Man wird deshalb aus den Versuchen schließen müssen, daß bei kürzerer Abflußzeit der Nachlauf selbst bei kleinen Büretten erheblich ist, daß bei mittleren Abflußzeiten (50 bis 60 Sekunden) auch nach Verlauf von 2 Minuten ein nicht unerheblicher Nachlauf besteht, der obendrein, wie wir gesehen haben, in den verschiedenen Teilen des Rohres verschieden ist und speziell

Beobachter	Größe Auslaufs.		An der Wandung der Bürette nachgelaufenes Wasser in cmm									
	der Bürette		nach Verlauf von Minuten									
	ccm	Sekunden	1	2	3	4	5	6	7	10	20	
J. Wagner	40	27	—	53	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	32	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	35	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	5	—	287	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	23	—	250	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	45	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
Ost	10	7	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
	50	20	—	—	107	—	133	—	—	160	160	—
Norm.-Eich.- Kommission	100	115	5	8	12	13	17	18	23	—	—	—
	50	82,5	1	2	3	5	5	7	—	—	—	—
	50	57	4	13	18	31	44	51	62	—	—	—
	50	52,5	3	6	12	21	44	55	—	—	—	—
	25	22	10	40	50	61	73	82	89	—	—	—
	10	9	51	72	75	84	88	90	92	—	—	—

Leider werden die Angaben Wagners durch die der beiden andern Beobachter nicht bestätigt. Während der bei der Ostschen Bürette beobachtete Nachlauf mit dem für die 25 ccm-Bürette der Normal-Eichungs-Kommission angegebenen gut übereinstimmt, insofern jener nur die Hälfte des letzteren beträgt, wie es angenähert zutreffen muß, da die Auslaufzeiten beider Büretten als gleich betrachtet werden dürfen, besteht eine solche Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Wagnerschen Versuche nicht. Seine Bürette zu 10 ccm zeigte bei einer Auslaufzeit von 7 Sekunden einen Nachlauf von 20 cmm, diejenige der Normal-Eichungs-Kommission bei noch etwas größerer Auslaufzeit dagegen einen solchen von dem $3\frac{1}{2}$ -fachen Betrage. Bei der 30 ccm-Bürette Wagners betrug der Nachlauf 250 cmm, bei der zu 25 ccm der Normal-Eichungs-Kommission von nahezu gleicher Auslaufzeit dagegen nur den sechsten Teil. Auch ist es

bei kleineren Abschnitten größere Werte erreicht, als beim Gesamtinhalt und größeren Abschnitten und endlich, daß er mit zunehmender Wartezeit ziemlich gleichmäßig einem Grenzwerte zustrebt. Im übrigen ist der Vorschlag Wagners, die Auslaufzeiten festzusetzen, durchaus zu billigen, wenn sie auch länger gewählt werden müßten, als er will.

Es sind noch Versuche mit andern Flüssigkeiten als Wasser angestellt, die, wie zu erwarten war, ergeben haben, daß der Nachlauf wesentlich von der Art der Flüssigkeit abhängt. Er ist im allgemeinen, namentlich aber bei alkoholischen Flüssigkeiten, größer als bei Wasser; die Titrierflüssigkeiten — soweit sie untersucht sind — zeigen verhältnismäßig geringe Differenzen gegen das Wasser, die mit wachsender Abflußzeit abnehmen. Da die Versuche aber noch nicht vollständig abgeschlossen sind, so möchte ich ausführliche Mitteilungen für eine spätere Zeit vorbehalten.

Alle vorstehenden Ausführungen gelten selbstverständlich auch für die Meßpipetten. Für diese Geräte ist ebenfalls eine Wartezeit von 2 Minuten festgesetzt. Da sie aber beim Gebrauche nicht eingeklemmt, sondern in der Hand gehalten werden, so würde diese Zeit, worauf Göckel hingewiesen hat, zweckmäßig auf $\frac{1}{4}$ Minute, wie für Vollpipetten, beschränkt, wenn man nicht ganz davon absehen will.

3. Die Pipetten.

Für Pipetten hat die Art der Entleerung — im Gegensatz zu den Büretten, bei denen sie von geringerer Wichtigkeit ist — die größte Bedeutung. Es kommen hauptsächlich drei Methoden für die Entleerung in Frage:

1. Die Ablaufspitze wird frei über das Gefäß gehalten und nachdem der zusammenhängende Ausfluß aufgehört hat, wird der letzte Tropfen abgestrichen;

2. Die Ablaufspitze wird dauernd an

die Wand des Gefäßes gehalten und nach beendetem Ausfluß abgehoben;

3. Nach einem beliebig herbeigeführten Ausfluß wird in die Pipette hineingeblasen.

Alle drei Methoden, zum Teil mit kleinen Modifikationen, haben ihre Anhänger; speziell ist Ostwald ein Verteidiger des Ausblasens, während R. Fresenius dem Abstreichen den Vorzug gibt. Um zu entscheiden, welches Verfahren sich am meisten eigne, wurden im Jahre 1891 von zwei Beobachtern eine größere Reihe unabhängiger Versuche an käuflichen Pipetten gewöhnlicher Art angestellt, indem (durch Wägung der trocknen und der benetzten Pipetten) ermittelt wurde, in welcher Weise durch die Art der Entleerung der Benetzungsrückstand modifiziert wird. Die Ergebnisse dieser auf Wasser, absoluten Alkohol, sowie Spiritus von 80 und von 50 Gewichtsprozent sich erstreckenden Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Größe der Pipette cem	Auslaufzeit der Pipette in Sekunden bei Auslauf von				Benetzungsrückstand in cmm											
					Bei freiem Ablauf und Abstreichen				Bei Ablauf an der Wand des Gefäßes				Bei Ausblasen			
	Wass.	Alk.	Spiritus 80 Proz.	50 Proz.	Wass.	Alk.	Spiritus 80 Proz.	50 Proz.	Wass.	Alk.	Spiritus 80 Proz.	50 Proz.	Wass.	Alk.	Spiritus 80 Proz.	50 Proz.
200	18,7	—	20,2	—	474	—	636	—	448	—	670	—	323	—	465	—
200	33,5	35	—	39	466	616	—	835	469	636	—	835	427	519	—	693
150	16,6	—	17,3	—	400	—	557	—	393	—	561	—	272	—	389	—
100	17,2	—	18,0	—	320	—	416	—	290	—	451	—	215	—	318	—
100	30	32	—	35	278	380	—	507	251	373	—	494	222	350	—	463
75	18,7	—	19,7	—	239	—	360	—	220	—	334	—	177	—	258	—
50	17,5	—	18,6	—	217	—	298	—	181	—	268	—	138	—	220	—
50	17,5	—	18,6	—	216	—	286	—	197	—	280	—	132	—	211	—
50	21	21	—	23	204	272	—	380	200	271	—	377	176	264	—	370
50	20,0	—	21,0	—	226	—	364	—	215	—	336	—	121	—	214	—
25	17,3	—	17,5	—	157	—	205	—	123	—	179	—	94	—	155	—
25	17,3	—	17,5	—	151	—	210	—	132	—	188	—	95	—	153	—
25	6,0	—	6,3	—	288	—	359	—	285	—	337	—	112	—	191	—
10	16,5	—	16,9	—	128	—	127	—	82	—	110	—	57	—	93	—
10	16,5	—	16,9	—	112	—	138	—	91	—	122	—	65	—	94	—
10	18	19	—	24	87	90	—	123	69	91	—	119	56	86	—	110
10	5,8	—	7,0	—	146	—	194	—	118	—	178	—	63	—	91	—
5	14,8	—	15,4	—	100	—	90	—	69	—	65	—	30	—	56	—
5	14,8	—	15,4	—	97	—	90	—	81	—	78	—	40	—	65	—
5	5,6	—	6,0	—	100	—	138	—	83	—	124	—	45	—	67	—
2	14,5	—	15,0	—	71	—	45	—	52	—	38	—	15	—	26	—
1	22,0	—	24,0	—	56	—	35	—	39	—	25	—	15	—	18	—
1	8	11	15	—	64	31	—	36	23	26	—	29	12	24	—	27
1	2,0	—	2,5	—	60	—	61	—	55	—	59	—	14	—	22	—

Nach den angeführten Zahlen betragen die

Benetzungsrückstände in cmm												Differenzen der Benetzungsrückstände in cmm								
Wasser			Alkohol			Spiritus 80 Proz.			Spiritus 50 Proz.			Wasser min. Alkohol			Wasser min. Spiritus 80 Proz.			Wasser min. Spiritus 50 Proz.		
Methode			Methode			Methode			Methode			Methode			Methode			Methode		
I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
3558	3154	2023	—	—	—	4609	4403	3106	—	—	—	—	—	—	1051	1249	1083	—	—	—
1099	1012	893	1389	1397	1243	—	—	—	1881	1854	1663	290	385	350	—	—	—	782	842	770

Der Benetzungsrückstand ist somit bei freiem Auslauf mit Abstreichen am größten, bei Ausblasen, wie zu erwarten war, am kleinsten. Will man hierin einen Vorzug der letzteren Methode erkennen, so würde dies insofern zutreffen, als *ceteris paribus* die Genauigkeit einer Messung wachsen muß, je kleiner eine in das Resultat eingehende variable Größe ist. Wenn man dagegen zu Gunsten des Ausblasens angeführt hat, daß bei ihm die Verschiedenheiten des Be-

angeführten Versuche verwerten, einmal, weil deren Ergebnisse Mittelwerte aus 20 bis 30 Einzelbeobachtungen darstellen und deshalb eine sichere Ableitung der Beobachtungsfehler ermöglichen, sodann, weil die Beteiligung von zwei Beobachtern zugleich einen Maßstab für die erreichte effektive Zuverlässigkeit der Beobachtungen gibt. Bildet man die Abweichungen der Einzelbeobachtungen von ihren zugehörigen Mittelwerten in cmm, wie dies in der folgenden Tabelle geschehen ist,

Größe der Pipette	200	150	100	75	50	25	10	5	2	1	Mittel
Methode I . . .	11	11	7	8	8	7	9	4	5	2	7,2
II . . .	12	14	8	8	5	4	3	2	3	2	6,1
III . . .	7	11	10	14	5	4	3	1	1	1	5,7

netzungsrückstandes aufgehoben würden, die durch die Verschiedenheit der Adhäsion und der Reibung der benutzten Flüssigkeiten entstehen, so zeigen die mitgeteilten Beobachtungen, daß dies nicht allgemein zutrifft. Die Differenzen zwischen den Rückständen von Wasser und alkoholhaltigen Flüssigkeiten betragen bei den drei Methoden bez. 2123, 2476, 2203 cmm, weichen also nicht sehr erheblich von einander ab und sind beim Ausblasen nicht einmal am kleinsten. In einer Beziehung hat jedoch das Ausblasen vor den beiden anderen Methoden einen Vorzug, indem seine Ergebnisse in weit geringerem Maße als die jener von der Geschwindigkeit des Ausflusses modifiziert werden. Dies zeigen die Pipetten von gleicher Größe, aber verschiedener Auslaufzeit. Bildet man die Differenzen der korrespondierenden Werte in vorstehender Tafel, so erhält man in cmm:

so zeigt sich die kleinste Abweichung beim Ausblasen, doch kommt ihr die Zahl bei Ablauf an der Wand so nahe, daß man beide Methoden in dieser Beziehung als gleichwertig betrachten darf.

Für die Justierung und Prüfung der Pipetten kommen hiernach die Methoden III und II in Frage und von diesen wird man wieder derjenigen einen Vorzug zuerkennen müssen, bei welcher die Ergebnisse beider Beobachter die größte Übereinstimmung zeigen. Nun betragen bei den Beobachtungen bis 5 ccm (für die kleineren Pipetten kommt nur ein Beobachter in Frage) die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der beiden Beobachter in cmm:

Flüssigkeit	Methode I	Methode II	Methode III
Wasser . . .	+ 232	— 137	— 283
Spiritus . . .	+ 181	— 91	— 253
Summe	+ 413	— 228	— 536

Größe der Pipette ccm	Auslaufzeit der Pipette für Wasser in Sek.		Wasser			Spiritus von 80 Proz.		
			Methode I	Methode II	Methode III	Methode I	Methode II	Methode III
50	17,5	20,0	— 10	— 26	+ 14	— 72	— 62	+ 1
25	17,3	6,0	— 134	— 158	— 18	— 152	— 154	— 37
10	16,5	5,8	— 26	— 31	— 2	— 62	— 62	+ 3
5	14,8	5,6	— 2	— 8	— 10	— 48	— 52	— 7
1	22,0	2,0	— 4	— 16	+ 1	— 26	— 34	— 4
Insgesamt			— 176	— 239	— 15	— 360	— 364	— 44

Am deutlichsten tritt die modifizierende Wirkung der Auslaufzeit auf die Größe des Benetzungsrückstandes und speziell die Überlegenheit des Ausblasens über die andern Methoden bei den Pipetten zu 25 ccm hervor. Zugleich zeigt sich, wie bei den Büretten, daß wir in der Verlängerung der Ausflußzeit ein Mittel haben, die Differenzen der Benetzungsrückstände bei verschiedenen Flüssigkeiten möglichst gering und auch möglichst gleich zu machen.

Es bleibt noch zu untersuchen, wie die drei Methoden sich in Bezug auf die Genauigkeit verhalten. Hierzu lassen sich die

Diese Differenzen sind offenbar systematischer Art, beruhen also nicht auf einer ungleichen Genauigkeit der Beobachtungen, sondern sind jedenfalls durch kleine, als unwesentlich betrachtete Verschiedenheiten in denselben hervorgerufen, die sich nachträglich nicht mehr haben feststellen lassen. Zugleich lehren sie, mit welcher Exaktheit bei Geräten auf Ausguß das Beobachtungsverfahren ausgebildet und formuliert und mit welcher Gewissenhaftigkeit es befolgt werden muß, wenn prinzipielle Verschiedenheiten der Resultate verschiedener Beobachter ausgeschlossen werden sollen. Hierauf ist in der

einschlagenden Literatur wohl zu wenig Rücksicht genommen worden.

Die größten Abweichungen zeigen sich beim Ausblasen²²⁾. Jeder Beobachter hat

bestimmtheit dieser Anweisungen gerade in der wichtigsten Beziehung eine Übereinstimmung verschiedener Beobachter nicht zu erwarten ist²³⁾. Ja, die in der folgenden

Beobacht.	Pipette 100 ccm		Pipette 20 ccm		Pipette 10 ccm		Pipette 2 ccm		Kap.-Pip. 2 ccm Ausblas.	Beobacht.
	Ablauf	Ausblas.	Ablauf	Ausblas.	Ablauf	Ausblas.	Ablauf	Ausblas.		
G		+ 154	+ 9	+ 40						G
G	+ 82	+ 171	+ 11	+ 29					+ 16,2	G
K	+ 87	+ 145			— 11	+ 32	— 1,4	+ 20,2	+ 13,2	K
K		+ 117					— 1,0	+ 20,0	+ 10,2	K
K									+ 12,7	K
R		+ 131	+ 8	+ 11						R
R				+ 29						R
Z		+ 186		+ 53	— 7	+ 33				Z

für sich sehr gleichmäßig, dem andern gegenüber aber merklich verschieden ausgeblasen. Man hätte dies auch voraussehen können, weil sich weder für die Art noch für die Stärke des Ausblasens ein unzweideutiger Maßstab geben läßt, und tatsächlich lassen auch die verschiedenen Anweisungen — ein allgemein anerkanntes Verfahren für die Art des Ausblasens besteht nicht — in dieser Beziehung im Stich. Nach Ostwald erhält man die genauesten Ergebnisse, wenn man bei an die Gefäßwand gelegter Spitze auslaufen läßt, dann in die Pipette bläst, während die Spitze noch anliegt und sie unter Blasen abhebt. Nach dieser Anweisung ist bei der Prüfung einer Kapillarpipette zu 2 ccm verfahren, die sich bei freiem Auslauf in 45 Sekunden entleerte, sowie bei einer gewöhnlichen Pipette gleicher Größe.

Böckmann (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, III. Auflage, I, S. 190/191) prüft zunächst durch Auswägen, ob die Pipette auf Abstrich oder auf Ausblasen justiert ist. Dann läßt er die Pipette frei auslaufen, legt nach beendetem Auslauf die Spitze an die feuchte Stelle der inneren Wandung des Gefäßes und indem er die Pipette nun langsam im Kreise dreht, bläst er etwa 10 Sekunden in dieselbe. Nach diesem Verfahren sind drei Pipetten zu 100, 20 und 10 ccm geprüft. Man wird zugeben, daß bei der Un-

Tabelle zusammengestellten Mittelwerte der Fehler der erwähnten Pipetten (in cmm), wie sie bei unlängst angestellten Beobachtungen gewonnen sind, zeigen, daß die beiden größeren Pipetten von zwei Beobachtern beim Ausblasen um 40 bis 70 cmm verschieden gefunden worden sind²⁴⁾ und daß selbst bei der Ostwaldschen Kapillarpipette, deren Angaben nach ihrem Urheber, wie auch nach Wagner eine Genauigkeit von weniger als 1 cmm geben sollten, Abweichungen bis zu 6 cmm vorkommen. Auch hat diese Pipette vor einer nach den Bestimmungen eingerichteten gleicher Größe keinen Vorzug, indem die Einzelwerte von den zugehörigen Mittelzahlen im Mittel abweichen: bei der Kapillarpipette um $\pm 1,1$ cmm; bei der anderen Pipette zu 2 ccm: bei Auslauf um $\pm 1,3$, bei Ausblasen um $\pm 1,6$ cmm. Nach allem kann die Methode des Ausblasens auf besondere Genauigkeit und Zuverlässigkeit keinen Anspruch machen. Es kommt noch hinzu, daß beim Ausblasen durch die relativ starke Luftbewegung eine nicht unbeträchtliche Verdampfung stattfindet, deren Betrag natürlich

17 mg. (Diese Zahlen folgen aus den mitgeteilten einzelnen Beobachtungen Wagners, er selbst gibt, anscheinend infolge eines Rechenfehlers, andere. Hierdurch werden seine Erörterungen auf S. 21 über das anomale Verhalten der beiden Flüssigkeiten gegenstandslos.) — Bei einer von ihm zitierten Beobachtung Classens traten an einer frei ausgelaufenen 10 ccm-Pipette nach Abstreichen an einer nassen Glasfläche 81 mg, nach weiterem Ausblasen noch 18 mg aus. Da die Auslaufzeiten der Pipetten nicht angegeben sind, so lassen sich diese Zahlen mit den unsrigen nicht vergleichen; sie bestätigen nur, daß Pipetten durch Ausblasen am vollständigsten entleert werden.

²⁴⁾ Nach den hier gemachten Erfahrungen ist es unter Umständen einem Beobachter überhaupt nicht möglich, soviel auszublasen, wie ein anderer. Dies gilt sogar für denselben Beobachter, insofern er an verschiedenen Tagen verschieden ausbläst und dann das früher erhaltene Resultat nicht wieder zu erhalten vermag — ein Beweis, daß es nicht nur auf die Energie, sondern ebenso sehr auf die Art des Ausblasens ankommt.

²²⁾ Nach Wagner (S. 17 der Habilitationsschrift) betrug der Fehler einer Beobachtung bei den von ihm benutzten Pipetten beim Ausblasen 0,38 ‰, bei Abstreichen des Tropfens 0,31 ‰, war also ebenfalls bei ersterem Verfahren am größten. Nach den Angaben auf S. 15 und 16 l. c. erreichte bei Pipetten zu 50 und 100 ccm die mittlere Abweichung vom Mittel etwas mehr als 6 cmm, bei kleinen Pipetten etwa 3 cmm.

²³⁾ Wagner fand zwischen Abstreichen des Tropfens und Ausblasen bei zwei Pipetten von 10 ccm eine Differenz von 4,5, bez. 21,5 cmm; bei einer solchen von 20 ccm 20,5 cmm, also gegen die Durchschnittswerte der obigen Tabelle merklich weniger, ferner bei einer 10 ccm-Pipette für $\frac{1}{2}$ Normallösungen von KCl und NH_4OH 20, bez.

von der Intensität und von der Dauer, auch etwas von der Art des Blasens abhängt. Auch spricht gegen dies Verfahren, daß die Flüssigkeit in der Pipette durch die Ausatemungsluft Veränderungen erleiden kann, sowie daß sich schon nach ganz kurzer Zeit die inneren Wandungen der Pipette mit einer feinen Fettschicht überziehen, deren Entfernung immerhin Unbequemlichkeiten verursacht und auf die Dauer kaum ohne Gefährdung der Intaktheit der Wandungen bewirkt werden kann. Und schließlich, ob das Ausblasen besonders appetitlich und hygienisch ist?

In den Eichungsvorschriften ist für die Entleerung der Pipette der Ablauf an der Wand gewählt. Die Pipette ist dabei senkrecht zu halten, die Ablaufspitze muß die Wand des Gefäßes dauernd berühren, und $\frac{1}{4}$ Minute nach beendetem zusammenhängenden Ablauf ist abzustreichen. Auf diese Weise wird nicht nur der Hand einiger Halt gewährt, sondern auch die Reibung an der Ausflußöffnung zum Teil aufgehoben, während die Wartezeit kleine Unregelmäßigkeiten des Ablaufs infolge unwillkürlicher Bewegungen der Hand ausgleichen und das Abstreichen eine bessere Entleerung der in der Spitze haften gebliebenen Flüssigkeit bewirken soll. Allerdings kann das richtige Innehalten der Wartezeit dadurch erschwert werden, daß sich, namentlich bei kleinen Pipetten, das Ende des zusammenhängenden Ausflusses nicht immer mit der nötigen Sicherheit konstatieren läßt. Allein wenn man, wie es wohl allgemein als zweckmäßig anerkannt wird, am Abstreichen festhält, so kommt diese Unsicherheit, auch wenn nicht gewartet wird, unvermindert zur Geltung, weil über den Augenblick, wann die Spitze abzuheben ist, derselbe Zweifel besteht.

Auslaufzeit.

Wie aus den in Tabelle S. 1008 mitgeteilten Versuchen folgt, hängt der Benetzungsrückstand von der Dauer der Abflußzeit ab. Das „Minimum der Benetzung“ ist nach Luther und Ostwald (Phys.-chem. Mess. S. 133) „erfahrungsgemäß sicher erreicht“, wenn die Zeit des freien Ausflusses mindestens 40 Sekunden beträgt. Wagner will auf Grund von Versuchen, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind, die Ausflußzeit der Pipetten so bemessen, „daß der Nachlauf, oder vielleicht richtiger die möglichen Unterschiede durch ungleichen Nachlauf, nicht in Betracht kommen. Das wird erreicht, wenn bei Pipetten von mindestens 10 ccm Inhalt die Ausflußzeit etwa 45 Sekunden beträgt“. Zu beachten ist, daß

Größe der Pipette ccm	Auslaufzeit der Pipette Sekunden	Nachlauf in mg nach		
		$\frac{1}{4}$ Min	1 Min.	2 Min.
10	17	—	9	—
10	42	—	5,5	—
20	20	12	30	34
25	26,5	9	30	—
50	30	46	74	84
50	47	2	32	—
50	87	—	7	—

die beiden ersten Autoren von der Benetzung sprechen, Wagner dagegen vom Nachlaufe. Für die Entscheidung der ersten Frage liefert das Beobachtungsmaterial keinen sicheren Anhalt und die Herren Luther und Ostwald haben für ihre Angaben Belege nicht mitgeteilt. Über den Nachlauf sind hier an drei Pipetten zu 100, 20 und 10 ccm Versuche angestellt. An die Ausflußrohre, die in verschiedenen Höhen Marken trugen, wurden mittels Kautschukschlauchs Auslaufspitzen von verschiedener Weite angesetzt und die Pipetten dann bis zu einer der Marken entleert. Dann wurde der Quetschhahn geschlossen und die im Rohre nachgeflossene Menge geschätzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nebenstehenden Zusammenstellung (S. 1011) enthalten.

Auch über den Nachlauf noch anderer Titrierflüssigkeiten sind von uns Versuche angestellt worden. Ich unterlasse jedoch die Mitteilung der Ergebnisse, weil sich aus dem Nachlauf allein über die für den Gebrauch der Pipette wichtigste Frage, nämlich über etwaige Verschiedenheiten ihrer Angaben bei Auslauf verschiedener Flüssigkeiten nichts aussagen läßt. Im übrigen folgt aus den vorstehenden Zahlen, daß zwar bei kleineren Pipetten auch schon bei einer Auslaufzeit von weniger als 45 Sekunden der nach $\frac{1}{4}$ Minute eintretende Nachlauf zu vernachlässigen ist, daß diese Zeit aber bei größeren Pipetten noch nicht ausreicht. Doch ist nicht ausgeschlossen, daß in der Tat bei hinreichend langer Auslaufzeit „die möglichen Unterschiede im Nachlauf nicht in Betracht kommen“. Könnte deshalb die Praxis sich mit einer immerhin erheblichen, das Ansaugen von Flüssigkeit etwas erschwerenden, Auslaufzeit abfinden, so würde der Verlängerung der jetzt bestehenden Zeiten und der Aufhebung der Wartezeit an sich nichts im Wege stehen. So lange letzteres aber nicht erfolgt ist, muß die Wartezeit bei dem Gebrauche geeichter Pipetten selbstverständlich innegehalten werden. Wenn Wagner einwendet, daß sie schwerlich immer beobachtet oder gar mit der Sekundenuhr kontrolliert werden würde, so wird man doch annehmen dürfen, daß die Mühe nicht zu groß ist — wollte

Pipette	Flüssigkeit	Auslaufz.	Nachlauf in cmm von Marke 1—2 nach			Auslaufz.	Nachlauf in cmm von Marke 1—3 nach		
		Sekunden	1/2 Min.	1 Min.	2 Min.	Sekunden	1/2 Min.	1 Min.	2 Min.
100 ccm Abstand zwischen Marke 1 und 2 = 247 mm, zwischen Marke 1 und 3 = 408 mm	Wasser	18,5	33,7	45,7	58,5	22,2	88,5	116,2	135,2
		34,8	34,5	42,0	45,0	37,2	48,0	62,2	77,2
		56,5	21,0	29,5	35,2	60,8	18,7	33,0	49,5
		74,8	13,9	19,2	24,7	80,8	12,5	23,2	35,2
	1/1 Na ₂ CO ₃	18,9	62,3	84,0	105,7	20,5	120,7	150,7	183,0
		56,1	27,0	35,2	43,5	61,7	18,0	42,0	59,2
		75,4	15,7	27,0	33,7	81,7	9,0	24,0	44,2
	Spirit. 50 Proz.	21,4	93,0	118,5	175,5	23,2	231,0	295,0	368,5
		60,4	39,7	53,2	64,5	65,5	56,7	80,6	123,0
		79,5	30,0	39,7	46,5	85,3	30,0	53,2	85,5
20 ccm Abstand zwischen Marke 1 und 2 = 193 mm, zwischen Marke 1 und 3 = 303 mm	Wasser	20,1	10,4	15,3	23,2	21,2	13,0	22,1	31,0
		35,2	5,0	7,2	10,0	40,2	4,0	6,9	11,4
		53,0	2,8	5,1	7,8	60,6	2,0	3,2	8,0
	1/1 Na ₂ CO ₃	15,9	22,8	31,2	40,5	18,1	30,6	43,5	60,3
		37,4	6,9	10,5	15,6	43,1	5,1	13,5	21,9
		53,1	4,2	7,2	10,5	66,0	2,4	6,9	13,8
	Spirit. 50 Proz.	17,5	39,9	52,8	73,2	19,4	64,6	83,7	110,7
		41,3	14,4	18,9	24,3	47,7	14,7	28,2	44,1
		57,4	8,1	12,0	16,5	66,4	7,5	16,2	27,0
10 ccm Abstand zwischen Marke 1 und 2 = 138 mm, zwischen Marke 1 und 3 = 283 mm	Wasser	17,8	1,1	2,2	3,6	22,0	1,4	1,9	2,5
		30,8	2,2	2,7	3,3	39,8	1,1	2,2	4,6
	1/1 Na ₂ CO ₃	17,8	6,0	9,8	13,6	23,4	4,9	12,0	21,3
		32,3	5,5	6,5	9,3	41,4	1,6	3,3	9,8
	Spirit. 50 Proz.	19,6	7,6	11,5	16,4	24,1	14,5	25,1	34,6
		35,7	5,1	8,4	12,0	46,5	3,3	6,5	18,5

doch Lothar Meyer diese Zeit sogar auf eine Minute festsetzen. Jedenfalls reicht es aus, wenn zu ihrer Abmessung in bekanntem Tempo bis 15 gezählt oder ein anderes mnemotechnisches Hilfsmittel angewandt wird.

Um den Einfluß des Ablaufrohres auf die Größe des Nachlaufs festzustellen, wurden am Ansaugrohre der Pipette zu 10 und einer zweiten zu 100 ccm, die in ihren Abmessungen und ihrer Gestaltung der sonst benutzten fast völlig gleichkam, zwei Marken angebracht, derart, daß die korrespondierenden Marken der beiden Rohre etwa gleich große Volumina abgrenzten, die Flüssigkeit im unteren Rohre aber das eine mal eine ca. 140 mm längere Strecke zu durchfließen hatte. Es ergab sich dann folgender Nachlauf in cmm:

größerer Nachlauf eingetreten, während bei der kleineren Pipette bei schnellerem Ausfluß der Nachlauf in der kürzeren Strecke des Abflußrohres größer ist als in der längeren und bei längerem Ausfluß ein Unterschied des Nachlaufs nicht besteht. Das verschiedene Verhalten der Pipetten ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß der Körper der kleinen sehr schlank, dagegen der der größeren abgestumpft ist (auch beim Ausblasen zeigte die kleine Pipette gegen die Ergebnisse bei Abstreichen eine sehr große Differenz). Die Form der Auslaufspitze dagegen hatte, wie wir schon bei der Bürette gefunden haben, auf die Größe des Nachlaufs keine Einwirkung.

Im Anschluß an diese Erörterungen möchte ich noch die Ergebnisse einiger mehr gelegent-

Wartezeit	Pipette zu 10 ccm				Pipette zu 100 ccm	
	Marke 0—3		Marke 2—4		Marke 0—3	Marke 1—4
	Ablaufzeit		Ablaufzeit		Ablaufzeit	
	19,6 Sek.	35,9 Sek.	22 Sek.	39,8 Sek.	36 Sek.	56,4 Sek.
1/2 Minute	3,3	1,1	1,4	1,1	39,5	50,2
1 -	4,9	2,4	1,9	2,2	56,4	67,1
2 -	7,1	4,0	2,5	4,6	76,9	83,7

Hiernach ist bei der Pipette zu 100 ccm in dem längeren Abflußrohr ein etwa 10 cmm

lich angestellter Versuche mitteilen, die geeignet sind, die verschiedene Wirkung von

Auslauf- und Wartezeit auf den Raumgehalt der Pipette erkennen zu lassen. Bei gleicher Ablaufzeit kann der Raumgehalt derselben Pipette — abgesehen von der Art der Flüssigkeit — nur durch die Wartezeit modifiziert werden. Die Differenz der für verschiedene Wartezeiten beobachteten Nachläufe muß deshalb der Differenz der bei denselben Zeiten durch Wägung ermittelten Raumgehalte gleich sein. Dies trifft auch, wie die folgende Tabelle zeigt, innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler zu.

die Versuche systematisch erweitert werden, was in nächster Zeit geschehen soll.

Wohl zu beachten ist aber, daß auf Grund des vorliegenden Materials nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob mit Wasser ausgewogene Pipetten bei längerer Auslaufzeit auch für alle andern Flüssigkeiten identische Angaben machen würden. Denn die Größe einer Pipette hängt nicht nur vom Nachlauf, sondern mehr noch von dem Benetzungsrückstände ab. Daß dieser je nach der Art der Flüssigkeit verschieden ist, beweisen die in

Pipette	Auslaufz. Sekunden	Intervall	Fehl. d. Pip. in cmm nach Verlauf von Min.				Differenz	
			$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	d. Fehl.	d. Nachl.
10 ccm	22	1—3		— 12		— 7	5	1,1
		0—2		— 4		— 1	3	3,8
20 ccm	20	1—2	— 64		— 63		1	8
		1—2 _a	— 88		— 79		9	9
		1—3	— 25		— 8		17	14
100 ccm (I)	61	1—3	— 33,4		— 1,5		31,9	23
100 ccm (II)	37	1—4		+ 62		+ 125	63	55,5
	85	1—4		+ 133		+ 166	33	24,4
	34	2—3		— 53		— 41	12	18,4

Sind die Wartezeiten gleich, aber die Auslaufzeiten verschieden, so wird die Größe der Verschiedenheit des Raumgehalts davon abhängen, ob die Wirkung der längeren Auslaufzeit auf die Größe des Benetzungsrückstandes oder aber diejenige der Wartezeit auf die Größe des Nachlaufs überwiegt. Hierbei kommen auch noch sekundäre Ursachen, wie die Form der Pipette und die Länge des Ausflußrohres, modifizierend ins Spiel, wie dies aus den Zahlen der folgenden Tafel hervorgeht.

den Tabellen mitgeteilten Zahlen. Vergleichen wir diese Zahlen genauer, so ergeben sich für die verschiedenen Flüssigkeiten bei den einzelnen Pipetten nebenstehende Differenzen (S. 1013) gegen den Wasserrückstand.

Die beiden ersten Reihen für 80-proz. Spiritus, bei welchen dieselben Pipetten benutzt worden sind, stimmen gut überein. Die größeren Beträge der Differenzen in der dritten Reihe, d. h. die Zunahme des Benetzungsrückstandes gegen die ersten Reihen, sind auf die kürzere Auslaufzeit der bei

Pipette	Auslaufz. Sekunden	Intervall	Fehl. d. Pip. in cmm nach Verlauf von		Differenz	
			Minuten	Fehler	d. Fehl.	d. Nachl.
20 ccm	20,1	1—2	$\frac{1}{4}$	— 64,0	14,6	5
	35,2			— 49,4		
	21,2	1—3	$\frac{1}{4}$	— 24,6	20,4	5
	40,2			— 4,2		
100 ccm (I)	18,5	1—2	$\frac{1}{4}$	— 124	29	9
	56,5			— 95		
	22,2	1—3	$\frac{1}{4}$	— 132,0	48,6	45
	60,8			— 83,4		
100 ccm (II)	37	1—4	$\frac{1}{2}$	+ 62	71	33
	85			+ 133		
	37	1—4	2	+ 125	41	65
	85			+ 166		

Weitergehende Schlüsse möchte ich an diese Zahlen nicht knüpfen; hierzu müßten

jenen Versuchen benutzten Pipetten zurückzuführen. Daß bei der Pipette zu 50 ccm

trotz ihrer etwas größeren Auslaufzeit die Differenz größer, statt, wie es sein sollte, kleiner ist als in den ersten Reihen, erklärt sich jedenfalls aus einer Verschiedenheit der Form der beiden Pipetten.

einen Vorteil nicht gewähren: sie erfordert eine zweite Einstellung, bei der die untere Marke wieder in Augenhöhe zu bringen ist; der Benetzungsrückstand wird etwas ungleichmäßiger, da man, wenn die Flüssigkeitssäule

Größe der Pipette	Freier Ablauf u. Abstr. d. letzt. Tropf.					Abl. an d. Wand ohne Abstr. d. letzt. Tropf.					Ausblasen					Größe der Pipette
	Differenzen des Benetzungsrückstandes in cmm bei Ablauf von Wasser gegen Ablauf von Spiritus von															
ccm	100 %		80 %		50 %	100 %		80 %		50 %	100 %		80 %		50 %	ccm
200	— 150	— 162			— 369	— 167	— 222			— 366	— 92	— 142			— 266	200
150		— 157					— 168					— 117				150
100	— 102	— 96			— 229	— 122	— 161			— 243	— 128	— 103			— 241	100
75		— 121					— 114					— 81				75
50	— 68	— 81	— 70	— 138	— 176	— 71	— 87	— 83	— 121	— 177	— 88	— 82	— 79	— 93	— 194	50
25		— 48	— 59	— 71			— 56	— 56	— 52			— 61	— 58	— 79		25
10	— 3	+ 1	— 26	— 48	— 36	— 22	— 28	— 31	— 60	— 50	— 30	— 36	— 29	— 28	— 54	10
5		+ 10	+ 7	— 38			+ 4	+ 3	— 41			— 26	— 25	— 22		5
2		+ 26					+ 14					— 11				2
1	+ 33	+ 21	(+ 21)	— 1	+ 28	— 3	+ 14	(+ 14)	— 4	— 6	— 12	— 3	(— 3)	— 8	— 15	1

Weiter zeigt sich, daß die Differenzen der Benetzungsrückstände mit der Größe der Pipette abnehmen und bei den kleineren Pipetten (wenigstens bei den Methoden I und II) sogar das Zeichen wechseln. Dies ist nichts weiter als der Ausdruck der bereits hervorgehobenen Tatsache, daß der Benetzungsrückstand nicht lediglich eine Funktion der Benetzungsfläche ist, sondern auch von der Reibung der Flüssigkeit an der Auslaufspitze abhängt. Bei den erheblich größeren Flächen der größeren Pipetten überwiegt die Wirkung der Adhäsion, bei den kleineren diejenige der Reibung an der Spitze; der Zeichenwechsel erklärt sich daraus, daß die Adhäsion des Spiritus größer ist als die des Wassers, während die Reibung des letzteren die des ersteren übertrifft. Ein erheblicher Unterschied zwischen den beiden Auslaufmethoden ist in dieser Beziehung nicht zu erkennen.

Pipetten mit zwei Marken.

Über den Wert der Pipetten mit zwei Marken sind die Meinungen geteilt. Nach v. Baeyers Ansicht wird die Ablesung erschwert; Wagner hält solche Pipetten für sehr genau, aber „nicht ausnahmslos“; er hat sie im Gebrauche recht ermüdend gefunden. Nach Lunge (l. c. S. 53) bedient man sich ihrer da, wo es auf möglichst große Genauigkeit ankommt, eine Ansicht, die auch manche Fabrikanten zu teilen scheinen, da sie häufig die Normalpipetten zur Herstellung größerer Geräte mit zwei Marken versehen lassen. Die zweite Marke soll nach Lunge am besten gerade über der Verengung des Auslaufrohrs an der Stelle liegen, bis zu der die Pipette von selbst ausläuft. Nach meiner Ansicht kann die zweite Marke

in die Höhe der unteren Marke gelangt, den Abfluß etwas verzögern muß; und beim Abstreichen des Tropfens besteht dieselbe Unsicherheit, wie bei Pipetten mit einer Marke. Die zahlreichen Beobachtungen, die eigens zu dem Zwecke angestellt worden sind, um festzustellen, ob diese Pipetten eine größere Genauigkeit gewähren als solche mit einer Marke, haben denn in der Tat gezeigt, daß die ersteren in dieser Beziehung keinen Vorzug vor letzteren haben: die mittleren Abweichungen der Einzelwerte von ihren Mittelzahlen war bei beiden Arten von gleicher Größenordnung. Die verschiedene Höhe der Marken am unteren Rohre hatte auf die Genauigkeit keinen merklichen Einfluß, höchstens war sie bei der am tiefsten gelegenen Marke etwas geringer, als bei den andern.

Überlaufpipetten.

Die Überlaufpipetten liefern namentlich bei Abmessung größerer Mengen (von mehr als 50 ccm) bei richtigem Gebrauche sehr genaue und gleichmäßige Resultate und können besonders empfohlen werden, wenn es sich um zahlreiche Abmessungen derselben Flüssigkeit handelt. Auch zur Justierung anderer Geräte lassen sie sich verwenden.

Fehlergrenzen.

Wird die Pipette, wie es in der Praxis geschieht, in der Hand gehalten, so kann sie nicht die Genauigkeit gewährleisten, wie die in ein Stativ eingespannte Bürette. Indes wird dieser Mangel zum Teil dadurch ausgeglichen, daß es sich bei den Pipetten (mit einer Marke) nicht um Differenzmessungen handelt, da nur eine Einstellung erforderlich ist. Wagner (S. 16) verlangt, „daß man jede Pipette so entleeren und aus-

wägen lernt, daß der Fehler der einzelnen Bestimmung allerhöchstens 0,5 $\frac{0}{00}$ ist“, d. h. daß er bei einer 1 ccm-Pipette 0,5 mg, bei einer zu 100 ccm 50 mg nicht überschreiten darf. Als Fehlergrenze setzt Wagner 1 $\frac{0}{00}$ an. Göckel gibt in einem Vortrage in Sektion V auf dem letzten Chemiker-Kongreß in Berlin an (vgl. in dem „Referate“ S. 63), daß eine 1 ccm-Pipette gut mit einer Genauigkeit von 1—2 mg justiert werden könne. Vergleicht man diese Forderungen mit den von der Normal-Eichungs-Kommission zugelassenen Fehlern, wie es in dem folgenden Täfelchen

mungen sind im allgemeinen als zweckmäßig anerkannt, nur Wagner, der die zulässigen Fehler lediglich nach dem maximalen Durchmesser des Kolbenhalses festsetzen will, wünscht diesen für Kolben von 50, 500 und 2000 ccm etwas kleiner. Nimmt man mit ihm an, daß bei der Justierung die Marken sich auf $\frac{1}{2}$ mm genau anbringen lassen, und veranschlagt man ferner den bei der Nachprüfung aus der Unsicherheit in der Kenntnis der Temperatur entstehenden Fehler zu 0,1 $^{\circ}$, den Einstellungsfehler zu 0,1 mm, so ergeben sich als Gesamtfehler für mittlere

Größe in ccm . . .	2	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	140	160	180	200
Fehler nach d. Norm.-Eich.-Komm. in cmm	10	20	30	30		50					100					
Fehler nach Wagner .	2	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	140	160	180	200

geschehen ist, so zeigt sich, daß die von dieser Behörde festgesetzten Grenzen, mit Temperaturen die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werte.

Größe des Kolbens in ccm	50	100	200	250	500	1000	2000
Halsweite in mm	10	12	12	15	20	20	25
Fehler bei Marke auf $\frac{1}{2}$ mm in cmm . .	39	57	57	88	157	157	245
Prüfungsfehler	9	13	15	22	40	50	85
Gesamtfehler	48	70	72	110	197	207	330
Fehler nach den Bestimmungen	50	100	100	100	150	300	500

Ausnahme derjenigen für die kleineren Pipetten, fast durchgehend kleiner sind als die von Wagner vorgeschlagenen. Eine Herabsetzung der zulässigen Abweichungen wäre bei den kleinen Pipetten immerhin angängig, wenn auch nicht auf Beträge, wie die Herren Göckel und Wagner wollen. Doch darf wohl betont werden, daß es gerade diese Geräte waren, deren Herstellung für die Eichung bei Einführung engerer Grenzen einige Fabrikanten ganz aufgeben wollten. Sie sind übrigens bisher nur verhältnismäßig selten zur Nachprüfung gelangt, sodaß ein größeres Bedürfnis für sie nicht zu bestehen scheint.

Kolben und Meßgläser.

Dem in Abschnitt 2 über diese Geräte Gesagten ist nur wenig hinzuzufügen.

Für Kolben lagen bereits Erfahrungen vor, die bei den Bestimmungen über die Halsweiten Verwertung fanden. Diese Bestim-

Tatsächlich ist der mittlere Prüfungsfehler, wie er aus einer Anzahl mehrfacher Auswägungen von zur Eichung eingereichten Kolben folgt, nicht so groß wie angenommen; er übersteigt bei den großen Kolben nicht 40 mg, bei den kleinen nicht 10 mg. Eine Herabsetzung der jetzt bestehenden Fehlergrenzen wäre hiernach auch ohne Verkleinerung der Halsweiten wohl angängig.

Die Wartezeit beim Ausguß, durch welche kleine Ungleichmäßigkeiten und Verschiedenheiten beim Entleeren ausgeglichen werden sollen, ist auf 1 Minute festgesetzt worden; man könnte aber von ihr überhaupt Abstand nehmen, da diese Verschiedenheiten reichlich in die Fehlergrenze fallen.

Der bei dem Ausgießen verbleibende Benetzungsrückstand ist gelegentlich an 57, aus derselben Fabrik stammenden Kolben bestimmt und im Mittel gefunden worden:

Größe des Kolbens in ccm	50	100	200	250	500	1000
Benetzungsrückstand in ccm	0,11	0,17	0,28	0,33	0,53	0,80
Abstand der Marken für E und A bei größter Halsweite in mm	1,40	1,50	2,48	1,87	1,69	2,55

Wegen der Abhängigkeit des Benetzungsrückstandes von der Gestaltung des Kolbens und dem Durchmesser des Halses haben diese Zahlen keine allgemeine Gültigkeit, doch werden sie auch für andere Kolben nicht merklich verschieden sein.

Kolben mit zwei Marken sind durch die Bestimmungen vom Jahre 1898 für saccharimetrische Zwecke und für die Englerschen Zähigkeitsmesser zur Eichung zugelassen worden. Es liegt deshalb nunmehr kein Grund vor, solche mit Marken für Ein- und Ausguß auszuschließen. Für Meßgläser sind derartige Doppelteilungen nicht angängig, weil sie wegen der beim Ausgießen des Wassers zurückbleibenden Benetzung gegen einander verschoben sein müßten.

Fassen wir zum Schluß die wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchungen kurz zusammen, so haben wir zunächst gezeigt, daß das metrische System dem Mohrschen auch in praktischer Beziehung überlegen ist, nicht zum wenigsten deswegen, weil bei ihm die nur für das Gefäß geltende „Normaltemperatur“ eine weit geringere Bedeutung hat, als beim Mohrschen System. Speziell in Bezug auf die Prüfung und Justierung besteht der Unterschied beider Systeme lediglich darin, daß beim metrischen nicht eine dem Nominalgewichte entsprechende, sondern eine Wassermenge in Frage kommt, die um den Betrag eines, zwar von der Dichte der Luft und der Temperatur des Wassers abhängigen, aber ohne irgend in Betracht kommende Mühe Tabellen zu entnehmenden Gewichts, geringer ist.

Für Büretten und Pipetten ist nachgewiesen, daß die Art des Ablaufs — ob frei oder an der Wand — keine besondere Bedeutung beanspruchen kann, da der Raumgehalt bei beiden Verfahren nur unerheblich verschieden ist. Der freie Ablauf scheint mir vor dem Ablauf an der Wand den Vorzug zu verdienen, bei Büretten wegen des leichtern Erkennens des Eintritts der Reaktion, bei Pipetten, weil dann die Versuchung fortfällt, diese Geräte, wie es in der Praxis öfter vorkommen scheint, schräg zu halten. Auf das Abstreichen des Tropfens wird man allerdings nicht verzichten dürfen. Das Ausblasen der Pipetten hat so viele Nachteile, daß es den beiden andern Methoden gegenüber nicht in Betracht kommt. Wenn der anscheinend ziemlich verbreiteten Ansicht von der höhern Genauigkeit des Ausblasens entgegengetreten worden ist, so darf hervorgehoben werden, daß sich dieser Schluß auf Versuche von längerer Dauer und namentlich

von verschiedenen, annähernd gleich geübten, Beobachtern an derselben individuellen Pipette stützt. Werden, wie es die Regel bildet, überhaupt nur drei oder vier Bestimmungen unmittelbar hintereinander und von demselben Beobachter gemacht, so trifft es sich leicht, daß diese gut übereinstimmen. Bei längeren Beobachtungsreihen aber, namentlich, wenn diese sich auf verschiedene Zeiten erstrecken und von verschiedenen Personen angestellt werden, treten dann ebenso leicht und ebenso regelmäßig größere Abweichungen auf. Wird hierdurch auch die innere Übereinstimmung schlechter, indem etwa die mittleren Abweichungen der einzelnen Beobachtungen von dem Mittelwerte größer werden, so wächst doch die effektive Genauigkeit, indem das Mittel, als von persönlichen Fehlern freier, dem wahren Werte näher kommt.

Für beide Arten von Geräten könnte von der Innehaltung einer Wartezeit Abstand genommen werden, vorausgesetzt, daß durch eine hinreichend lange Auslaufzeit die Verschiedenheiten im Benetzungsrückstande und dem Nachlaufe auf genügend kleine Beträge herabgedrückt werden. Würde auch bei Kolben und Meßgläsern auf die Wartezeit verzichtet werden, so würde nicht nur bei allen Geräten eine sehr erwünschte Gleichmäßigkeit in der Behandlungsart vorhanden sein, sondern auch die namentlich bei der Prüfung der Büretten und Meßpipetten eintretende Verdampfung eingeschränkt werden.

Was die Einrichtung der Geräte betrifft, so glaube ich die Zweckmäßigkeit der einschneidendsten und viel angefochtenen Bestimmung über die Länge der Striche bei den geteilten Geräten unzweifelhaft nachgewiesen zu haben. Es ist nur bedauerlich, daß ein Teil gerade derjenigen Chemiker, welche in Bezug auf die Genauigkeit die höchsten Anforderungen stellten, sich nach wie vor anderer Hilfsmittel zu bedienen scheinen, die in keiner Beziehung die langen Striche ersetzen können.

Daß die Prüfung der Geräte lediglich mit Hilfe der Wägung ausgeführt wird, ist schon erwähnt; daß jedes Messungsverfahren ihr nachsteht, ist allgemein bekannt, daß es aber für Büretten nicht in Frage kommen kann, ohne daß die Genauigkeit merklich beeinträchtigt wird, darf durch unsere Ausführungen wohl als erwiesen gelten. Im ganzen hat sich gezeigt, daß es bei der Prüfung und auch bei dem Gebrauche nicht so sehr auf die Methode als solche, als vielmehr darauf ankommt, eine bestimmte Methode — für die geeichten Geräte selbstverständlich die vorgeschriebene — auf das genaueste zu befolgen. Dies ist auch der

Hauptgrund gewesen, weshalb die Prüfungsbestimmungen so ausführlich mitgeteilt worden sind. Und da tatsächlich für keine einzige Art der Geräte auf Ausguß ein allgemein anerkanntes Verfahren besteht, so ist es auch zweckmäßig, das von der Normal-Eichungskommission vorgeschriebene zu befolgen, selbst wenn es alten Gewohnheiten widerspricht oder hier und da zunächst weniger geeignet erscheint, als eine andere Methode.

Bei der Beurteilung der zulässigen Fehlergrenzen ist in Betracht zu ziehen, daß über die Genauigkeit, die sich mit den verschiedenen Arten der Meßgeräte oder mit den verschiedenen Methoden erreichen läßt, systematische Versuche nicht vorlagen. Die Angaben beschränkten sich auf vereinzelte und gelegentliche Beobachtungen; bisweilen ist auch nur gesagt, daß sich mit einem gewissen Verfahren oder bei Benutzung eines gewissen Hilfsmittels eine gewisse Genauigkeit erreichen lasse, ohne daß die Behauptung durch Zahlen belegt worden wäre. Erst Wagner hat, offenbar angeregt durch die Bestimmungen für die Eichung, diese Fragen einer etwas eingehendern Bearbeitung unterzogen.

Und welche Ansprüche wurden s. Z. und werden auch jetzt noch an die Genauigkeit der Geräte gestellt! So wurde, um ein Beispiel anzuführen, von einer Seite die Meinung geäußert, es sei „nicht einzusehen, weshalb ein 2-Literkolben nicht auf 100 cmm genau sein solle“. Man erwäge nun, daß diese 100 cmm am Halse des Kolbens einer Niveaudifferenz von etwa 0,2 mm entsprechen; daß es etwas anderes ist, die Lage der tiefsten Stelle des Meniskus gegen eine vorhandene Marke zu schätzen, als diese Lage auf dem Rohre zu markieren; daß später genau an der Stelle der provisorisch angezeichneten Marke eine Wachsschicht mit dem Reißer auszuheben ist, damit die definitive Marke eingätzt werden kann; daß der Arbeiter bei allen diesen Operationen lediglich auf seine Geschicklichkeit und Übung angewiesen ist: und man wird zugeben müssen, daß mit derartigen Forderungen fast unerfüllbare Ansprüche gestellt werden. Aufgabe der Eichungsbestimmungen war es, diese Anforderungen mit der Leistungsfähigkeit der Fabrikation in Einklang zu bringen. Daß dabei die Interessen der Chemiker hinlänglich berücksichtigt sind, beweisen wohl am besten die Einwände, die eine Anzahl von Fabrikanten s. Z. in der „Chemiker-Zeitung“ gegen die betr. Bestimmungen gemacht hat und die sich wesentlich aus den erhöhten Anforderungen ergeben. Solange eine Kontrolle nicht bestand, hatten

sie, wie einer derselben gelegentlich schrieb, „auf die Richtigkeit ihrer Geräte geschworen“. Nun aber erschienen ihnen die Fehlergrenzen zu eng, die Anforderungen an die Einrichtung der Geräte, durch welche die Innehaltung dieser Grenzen gesichert werden sollte, zu scharf, die Kosten, die ihnen aus der Beschaffung besserer Teilmaschinen erwachsen, zu hoch. Als es aber erst einem gelungen war, selbst unter diesen erschwerten Bedingungen richtige Geräte mit Nutzen zu fabrizieren, fanden auch bald andere, obschon es nicht immer ohne Lehrgeld abgegangen sein mag, daß sie dasselbe leisten könnten, und schließlich brachte es der Wettbewerb mit sich, daß selbst Firmen, die Präzisionsarbeiten sonst nur in geringem Umfange angefertigt hatten, ausreichend richtige Geräte fabrizierten. Und als vor einiger Zeit aus Anlaß eines besondern Falles die Fabrikanten um eine Äußerung über ihre Stellung zu einer Verschärfung der Fehlergrenzen ersucht wurden, bezeichnete man allerdings eine solche Verschärfung bei einigen Größen gewisser Geräte als unzulässig, und mehrere Fabrikanten erklärten, eintretenden Falles die Anfertigung dieser Sorten einstellen zu müssen. Dennoch wurde aber anerkannt, daß man nunmehr im ganzen noch eine größere Genauigkeit zu erreichen vermöge, — wenn nur die Chemiker auch gewillt wären, die höhern Preise für solche Geräte zu tragen. Daß diese Befürchtung nicht ganz unbegründet ist, beweist die Klage Langes (l. c. S. 44): die geeichten Geräte seien viel teurer, als um den Betrag der Eichgebühren, und dies stände ihrem allgemeinen Gebrauche sehr im Wege. Nun machen aber in der Tat die Eichgebühren nur einen Teil der Mehrkosten bei den geeichten Geräten aus, denn auch das Rohmaterial ist infolge der hohen Anforderungen an ihre Einrichtung und Genauigkeit teurer; die Justierung muß sorgfältiger geschehen; die Ausführung der Teilung erfordert mehr Zeit, als bei gewöhnlichen Geräten; der verhältnismäßig hohe Anschaffungspreis der zur Herstellung der Teilung nötigen Maschinen muß amortisiert werden; die Eichung verursacht zweimalige Verpackung und Versendung und hierbei, wie auch bei der Eichung selbst, ist Bruchschaden unvermeidlich; und endlich erweist sich in der Regel ein Teil der Geräte nicht eichfähig und ist infolgedessen schwerer verwertbar. Alle diese Umstände erklären den höhern Preis der geeichten Geräte und machen auch eine wesentliche Änderung in dieser Beziehung unwahrscheinlich.

Eine eingreifende Änderung der jetzt bestehenden, in der großen Mehrzahl der

Fälle auch strengen Anforderungen genügenden Fehlergrenzen scheint mir persönlich zunächst nicht geboten, wenn auch eine Ausgleichung einzelner Ungleichmäßigkeiten in Frage kommen könnte. Wohl aber wäre es angängig, besonders genaue Geräte, etwa solche, deren Fehler nur die Hälfte der zulässigen Grenze erreichen, durch ein besonderes Merkmal oder eine Bescheinigung auszuzeichnen, wie dies in ähnlichen Fällen bei den von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometern geschieht, deren Fehler gewisse Beträge nicht überschreiten. Eine solche Auszeichnung würde ebenso im Interesse der Verfertiger, wie der Gebraucher liegen und auch im wesentlichen einem Wunsche entsprechen, der s. Z. von einigen Fabrikanten und später von Wagner (S. 36 der Habilitationsschrift) geäußert wurde. In Fällen, in denen auch diese Genauigkeit nicht ausreicht, bliebe dann noch die Angabe des Fehlers und für geteilte Geräte die Ausstellung von Korrektortafeln, d. h. die Fehlerangabe für jedes ccm. Solche Anträge sind bisher nur selten an die Normal-Eichungs-Kommission herangetreten, die ihnen stets nachgekommen ist und auch weiterhin nachkommen wird.

Schließlich möchte ich nochmals hervorheben, daß es wegen der Verschiedenheit, die in dem Verhalten des Wassers und der Titrierflüssigkeiten in Bezug auf Nachlauf und Benetzungsrückstand besteht, immerhin fraglich erscheinen kann, ob durch eine merkliche Verengerung der Fehlergrenzen für die wichtigsten Geräte, die Büretten und Pipetten, auch eine effektive größere Genauigkeit erreicht werden würde. Um diese zu sichern, könnte man nötigenfalls für einzelne Flüssigkeiten oder auch für einzelne Gruppen solcher von gleichem Verhalten in den fraglichen Beziehungen besondere Büretten und Pipetten einführen und entsprechend kennzeichnen, deren Fehler dann nicht durch Auswägung mit Wasser, sondern mit der betr. Flüssigkeit zu ermitteln wären. Die hierzu erforderlichen Arbeiten sollen in nächster Zeit in Angriff genommen werden.

Zur Titration der Schwefelsäure mittels Benzidin.

Von Wolf Johannes Müller.

Auf Seite 818 Heft 34 dieser Zeitschrift ergreift Herr Raschig noch einmal das Wort zu der Frage der Schwefelsäuretitration mittels

Benzidin. Ich beabsichtige nicht, auf die persönlichen Bemerkungen Herrn Raschigs zu erwidern, sondern möchte nur einige sachliche Punkte erörtern, beziehungsweise richtig stellen.

Herr Raschig hat die von mir ausgesprochene Ansicht, daß seine Abänderung meiner Methode in der Ausführung langwieriger ist, als die ursprüngliche, durch die genaue Beschreibung seiner Prozedur nur bestätigen können. Er schränkt in der zweiten Mitteilung den Bereich seines abgeänderten Verfahrens stark ein, wodurch ein weiterer, in der ersten Abhandlung behaupteter Vorteil, nämlich die Möglichkeit einer Titration in beliebig saurer Lösung, verloren geht.

Sachlich falsch ist die Behauptung Herrn Raschigs, meine Löslichkeitsangabe sei etwa um das 20-fache zu hoch gegriffen. Unter Löslichkeit versteht man wohl allgemein den Gehalt einer gesättigten Lösung bei einer bestimmten Temperatur; diese beiden Kennzeichen fehlen den Zahlen Herrn Raschigs, die nur für eine ganz bestimmte Arbeitsweise gelten und mit einer Löslichkeitsangabe überhaupt nicht verglichen werden können.

Auf die zahlenkritischen Bemerkungen Herrn Raschigs brauche ich nicht einzugehen, da jedermann sieht, daß die so stark gerügten $\frac{5}{1000}$ ccm durch die Berechnung aus dem aliquoten Teil entstanden sind und bei der Berechnung, die nur auf 4 Stellen ausgeführt ist, garnicht berücksichtigt sind; die von Herrn Raschig gefundenen Rechenfehler betragen 0,04, bez. 0,05 Proz.; fallen also weit in die Abrundungsgrenzen, die Herr Raschig selbst benutzt. Die Frage, ob man die Abrundung an den ccm, die bei der Titration erhalten sind, oder an dem daraus berechneten Resultat vornehmen soll, scheint sich Herr Raschig nicht gestellt zu haben.

Was die Kiestitration anlangt, verweise ich auf die jetzt erschienene Abhandlung in der Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 42 S. 478ff., wo die Entfernung des Eisens aus zu titrierenden Flüssigkeiten genau beschrieben ist.

Die Beobachtung, daß schwache Säuren die Reaktion stören, ist bei mir von Herrn Hobrecker schon gemacht worden; es erscheint mir nicht unwesentlich, darauf hinzuweisen, daß ich mir die Anwendung der Methode bei Gegenwart verschiedener Säuren ausdrücklich vorbehalten habe, und daß eine große Anzahl von Beobachtungen, die noch nicht publiziert sind, vorliegen.