

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 2.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Königstr. 33—37. **Stuttgart**, Königstr. 11, I.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

Inhalt: J. Wagner: Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse 33. — A. Binz und A. Walter: zur Kenntnis der Indigoreduktion VI 40. — E. Jordis: Salze des Antimons mit organischen Säuren 41. — M. Freund: Über eine eigenartige Zersetzung von Wasserleitungsröhren 45. — O. Mohr: Fortschritte in der Chemie der Gärungs- gewerbe (Schluß) 49. — Sitzungsbericht: Chem. Gesellschaft Rom 52. — Referate: Analytische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genussmittel; Elektrochemie; Physiol. Chemie; Metallurgie; Brennstoffe; Gärungsschemie 52.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil: Tagesgeschichte und Handelsrundschau New York 56. — Markt- bericht über Braunkohle 60. — Dividendenschätzungen usw. 60. — Personallien 61. — Patentanmeldungen usw. 61. **Vereinsnachrichten:** Württemberger Bezirksverein, Berliner Bezirksverein 62. — Mitgliederverzeichnis 64.

Bayer, A., Reinigung von Abwässern 58.
Binz, A. und Walter, A., Indigoreduktion VI 40.
Celestre, H. u. Condran, F., Sammelerplatten aus Blei- oxydmasse 52.
Christomanos, A. D., Trennung von Kalk und Magnesia 52.
Cingolani, M. s. Paterno, F., Condran, F. s. Celestre.
Fanto, R. s. Zeisel, S., Fausti s. Helbig.
Freund, M., Zersetzung von Wasserleitungsröhren 45.

Heilig & Fausti, Leitungs- vermögen von fl. Chlor- wasserstoff 52.
Jones, H. A., Hochofen für Eisenschwamm 54.
Jordis, E., Salze des Antimons mit organischen Säuren 41.
Knickerbockertrust Aufsaugstoff für Elektrolyte von elektr. Sammlern 53.
Kurtek, A., Sera zum Nachweis v. Blutarten 53.
Kollegorsky, E. und Zas- souchine, D., Verhältnis der ausgetauschten Gase

bei Ernährung der Hefe mit Kohlehydraten 55.
Mareshkowsky, S. S., Einw. von Anilinfarben auf Invertin 54.
Mohr, O., Fortschritte der Gärungsgew. (Schluß) 49.
Paterno, E. u. Cingolani, M., Wasserdesinfektion 52.
Richter, A., Ernährung der Hefe mit Zucker 55.
Roth, W. H., Negative Pol- elektroden aus losen Metallstücken 53.
Schmidt, J., Farbstoffe der Phenanthrenreihe 64.

Schmidt, J., Nitrosoverbin- dungen 64.
Stoklasa, J., Identität von anaerober Atmung mit alkoholischer Gärung; gärungserregende Enzy- me in höheren Pflanzen 55.
Wagner, J., Meßgeräte für Maßanalyse 33.
Walter, A., s. Binz.
Zassouchine, O., s. Kolle- gorsky, E.
Zeisel, S. und Fanto, R., Bestimmung von Roh- glycerin 52.

Über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse.

VON JULIUS WAGNER.

In den Heften 40—42 des Jahrganges 1903 dieser Zeitschrift hat Herr W. Schloesser die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse besprochen, und zwar mit Genehmigung der kaiserlichen Normal-Eichungskommission und unter Benutzung ihres amtlichen, rechnerischen und experimentellen Materials. Bis zu gewissem Grade haben wir also in dieser Mitteilung die erfreuliche, leider zehn Jahre nach der Verfügung vom 26. Juli 1893 erfolgende Erläuterung zu dieser Verfügung und der vom 2. Juli 1897 zu sehen, wenngleich der Verfasser vielfach wohl im eigenen Namen spricht, so ausdrücklich auf S. 1017.

Diese Kundgebung verdient die Aufmerksamkeit aller Chemiker in hohem Grade, es lassen sich aber prinzipielle Bedenken, sowohl als einzelne erheben. Ehe ich dies tue, möchte ich, um später frei zu sein, eine persönliche Angelegenheit berühren.

Herr Schloesser wirft mir an zwei Stellen (S. 954 und S. 957) vor, Mohrsches und wahres Liter verwechselt zu haben. Das ist ein so schwerer Vorwurf, daß man ihn erst vorsichtig erwägen sollte, besonders

wenn er jemandem gemacht wird, der sich wissenschaftlich mit den Fragen beschäftigt hat. Inzwischen hat Herr Schloesser selbst zugestanden¹⁾, sich bei dem letzten Vorwurf (S. 957) geirrt zu haben; er hat als Eichungstechniker übersehen, daß bei der Maßanalyse nicht nur Räume zu messen sind, sondern daß auch die Natur der Flüssigkeiten in Betracht kommt. Der erste Vorwurf (S. 954) soll zur Erklärung meiner Warnung gegen die unbesehene Verwendung amtlich geeichter Gefäße dienen. Ich habe aber, und ich will auch hier keinen Zweifel darüber lassen, die Meinung, daß der Chemiker lernen muß, seine Gefäße selbst zu prüfen, und daß er diese Sorge nicht auf andere, wenn auch persönlich noch so ehrenhafte Menschen abwälzen darf. Einmal sind, worauf noch zurückzukommen ist, die erlaubten Fehler der K. N. E. C. zu hoch, dann kommt es besonders für den wissenschaftlichen Chemiker häufig darauf an, den Inhalt seiner Meßgefäße mit dem tatsächlichen Fehler, nicht nur mit dem amtlich normierten zu kennen. Daß zwischen beiden Fehlern z. T. erhebliche Unterschiede bestehen, weiß jeder Sachverständige, und auch Herr Schloesser gibt dies, ja sogar die Möglichkeit einer Verbesserung

¹⁾ Diese Zeitschrift 1903, Heft 44, Seite 1061.

Schließlich halte ich auch bei Beamten der K. N. E. C. Irrtümer für ebenso möglich, wie bei Beamten in Privatbetrieben, und mit dieser Ansicht stehe ich jedenfalls nicht allein. Herr Schloesser hat, wie oben erwähnt, für seine Person einen Irrtum zugegeben, andere werden im Nachstehenden erwähnt werden. Soweit persönlich.

Sachlich möchte ich zunächst die Möglichkeit, ja die Notwendigkeit verschiedener Betrachtungsweise in der Frage betonen. Der Eichungstechniker²⁾ hat eine andere Fragestellung als der Chemiker. Ersterer sagt, es gibt Meßgefäß, wie bestimme ich ihren Inhalt, und wie ordne ich ihre Gebrauchsweise. Der Chemiker sagt hingegen, ich bedarf zu meinen Arbeiten Gefäß dieser und jener Art, ich gebrauche sie in bestimmter Weise, verlange eine bestimmte Genauigkeit, wie bestimme ich den Inhalt.

Will der Eichungstechniker dem Chemiker seine Mitwirkung bei der Eichung seiner Meßgefäß leihen, so muß er zunächst von allen Forderungen des Chemikers Kenntnis nehmen und hieran nur so viel ändern, als unbedingt nötig ist aus eichungstechnischen Gründen. Deren Gewicht hat der Chemiker natürlich anzuerkennen, kann aber sich an der Überlegung beteiligen.

Ein einseitiges Vorgehen auf eichungstechnischer Grundlage, wie dies bei Herrn Schloesser der Fall ist, muß vom Standpunkt des Chemikers verworfen werden, der Chemiker muß Herr über seine Geräte und Verfahrensweisen bleiben. Eine amtliche Stelle wie die K. N. E. C. hat natürlich auch zu prüfen, inwieweit die Eichung öffentliche und allgemeine Interessen, berührt und der Chemiker muß sich hier, soweit er amtliche Eichung beansprucht, fügen. Hier mag erwähnt sein, daß kaum je die K. N. E. C. in der Lage sein wird, die Eichung des gesamten Bedarfes an chemischen Meßgeräten auszuführen.

Ich betrachte nun die hauptsächlichsten Punkte, die bei der Eichung in Betracht kommen, und wie hier die Interessen entgegenstehen und ausgeglichen werden können.

I. Maßeinheit.

Der Eichungstechniker strebt nach einer einzigen Maßeinheit, für die amtliche Eichung nach der gesetzlichen Maßeinheit.

Der Chemiker hat kein sonderliches Interesse an einer bestimmten Maßeinheit, wohl aber an einer einheitlichen. Die Wahl des wahren Liters bringt ihm die wünschenswerte

²⁾ Unter Eichung verstehe ich jede, — nicht nur die amtliche — Prüfung der Meßgefäß.

Übereinstimmung zwischen Gas- und Flüssigkeitsmaß, die Wahl des sogenannten Mohrschen Liters erleichtert die Herstellung und Prüfung. Diese Arbeiten sind aber, dank besonders den Tabellen der K. N. E. C. jetzt so erleichtert und so einfach, daß dieser Punkt wegfällt. Vom Standpunkte des Chemikers kann ich deshalb nichts gegen das Festhalten am wahren Liter einwenden und billige, daß Gefäß nach Mohrschem Liter nicht geeicht werden.

Ich gehe aber weiter und wünsche, daß die Bezeichnung solcher Meßgefäß nach Mohrschem Liter mit dem Namen Liter und ccm verboten wird, weiß freilich nicht, ob eine Berechtigung hierzu vorliegt. Es scheint mir aber ferner die Möglichkeit gegeben, die widerstreitenden Interessen zu vereinen.

Ist verboten, die Bezeichnung Liter und ccm außer auf den nach wahren Liter hergestellten Gefäß anzuwenden und wird für andere die Bezeichnung Gramm (Wasser)³⁾ mit Angabe der Eichungstemperatur gefordert, so könnte sogar die K. N. E. C. derartige Gefäß wohl unbedenklich amtlich eichen.

Ich persönlich hätte zur Zeit nichts gegen das absolute Verbot des Mohrschen Liters, selbst mit der Bezeichnung Gramm.

II. Die Normaltemperatur.

Für den Eichungstechniker ist die Normaltemperatur von sehr untergeordneter Bedeutung, die Unterschiede sind außerordentlich gering, sie betragen für 1 Grad nur 0,027%₀₀, bleiben also selbst bei 10 Grad Abweichung mit 0,27%₀₀⁴⁾ fast immer gegenüber anderen Fehlern, so z. B. den fast immer — auch von der K. N. E. C. — vernachlässigten Änderungen des Dunstdruckes, ohne sonderliche Bedeutung beim Gebrauche (natürlich aber bei der Eichung).

Für den Chemiker hat jede Normaltemperatur⁵⁾ nicht nur die — wie wir sehen untergeordnete — Bedeutung, daß bei dieser und nur bei dieser Temperatur die Meßgefäß einen bestimmten Inhalt haben, sondern auch die weitere Bedeutung, daß nur bei dieser Temperatur die abgemessenen Flüssigkeiten einen bestimmten Gehalt an gelöstem Stoff haben, und daß auch nur bei dieser Temperatur das Lösungsmittel oder auch der reine Stoff eine bestimmte Konzentration hat. Hierauf kommt es aber dem Chemiker gerade an, er will bestimmte Stoffkonzentration haben und bedient sich dazu der Messung

³⁾ Unter irgendwelchen Normalbedingungen, wie sie z. B. in der Bezeichnung „scheinbares Gramm“ liegen.

⁴⁾ Ich nehme mit Herrn Schloesser den Ausdehnungskoeffizienten des Glases 0,000027 an.

⁵⁾ Also nicht nur die amtliche.

bei bestimmter Temperatur. Mißt er bei anderen Temperaturen, so muß er für die Ausdehnung der Flüssigkeiten Korrekturen einführen, die schon bei geringen Temperaturunterschieden beachtungswert sind. Hiernach hat der Chemiker ein Interesse, die Normaltemperatur so festzulegen, daß möglichst selten und möglichst geringe Korrekturen anzubringen sind. Das wird erreicht, wenn die Eichtemperatur mit der Gebrauchstemperatur möglichst zusammenfällt. Diese Gebrauchstemperatur nahm Mohr mit 17,5 Grad, Kohlrausch fast gleich, nämlich mit 18 Grad an, und es wäre deshalb gut gewesen, wenn die K. N. E. C. dem gefolgt wäre.

Ich habe aber schon vor fünf Jahren⁶⁾ auf die Vorteile einer möglichst niedrig festgesetzten Normaltemperatur hingewiesen und setze meine damaligen Ausführungen hierher:

Hervorheben möchte ich schließlich die Vorteile der Eichtemperatur von 15 Grad für einen besonderen Fall. Dann nämlich, wenn Temperaturkorrekturen bei irgendwie genaueren Messungen gemacht werden sollen. Alle Korrekturen erfolgen dann im selben Sinne, weil unterhalb 15 Grad kaum gearbeitet werden wird, und zwar vermindern sich alle in Büretten, Kolben und Pipetten abgemessenen Volumina um folgenden in ‰ ausgedrückten Betracht:

bei 16 Grad um 0,1	bei 21 Grad um 1,0
17 , , 0,3	22 , , 1,2
18 , , 0,5	23 , , 1,5
19 , , 0,7	24 , , 1,7
20 , , 0,8	25 , , 1,9

Diese Korrekturen gelten für Wasser und $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen und können leicht und ohne besondere Rechnung berücksichtigt werden. Für Normallösungen sind etwas höhere Korrekturen anzubringen. Für die Darstellung der Normallösungen ergibt sich aber der Vorteil, daß sie in Kolben, die bei 15 Grad gezeichnet sind, bei jeder höheren Temperatur für 15 Grad eingerichtet werden können. Vor dem Auffüllen der Marke bestimmt man die Temperatur der Flüssigkeit, spült das Thermometer ab, füllt zur Marke auf und ergänzt noch den fehlenden Betrag der Ausdehnung bis zu der betreffenden Temperatur. Diese Korrekturen sind in der obigen Tabelle enthalten. So sind zu einer bei 20 Grad herzustellenden $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung 1‰, also zum Liter 1 ccm zuzugeben, damit die Lösung bei 15 Grad richtig ist.

Es fällt nämlich dann die Notwendigkeit und die Versuchung weg, die Flüssigkeit auf die Normaltemperatur zu bringen. Diese Aufgabe ist so schwierig, daß sie wohl selten fehlerfrei ausgeführt wird. Natürlich kann man auch bei höher gelegener Normaltemperatur durch Rechnung das wirklich herzustellende Volumen erfahren, bedarf aber wegen der Möglichkeit negativer Korrekturen dazu Kolben, die unterhalb der Marke eine fortlaufende Skala haben.⁷⁾

Die K. N. E. C. hat nun leider dem Drängen der Chemiker folgend noch weitere Eichtemperaturen, 17,5 und 20 Grad, zugelassen. Hier war die Gelegenheit gegeben, wo der Eichungstechniker auf Grund seiner besseren Einsicht den Chemiker belehren konnte, er konnte ihm klar machen, daß das Volumen eines Gefäßes bei 15 Grad und 20 Grad praktisch gleich, nämlich nur um 0,135‰ verschieden ist, daß aber mit der Einführung verschiedener Normaltemperaturen die Gefahr vorliegt, Lösungen als gleichwertig, d. h. als von gleichem Gehalte anzusehen, die bei verschiedener Normaltemperatur dargestellt sind.

Als Chemiker kann ich mich also damit befriedigen, wenn die alleinige Normaltemperatur auf 15 Grad festgesetzt bleibt unter Wegfall der anderen Temperaturen, sie hat sogar gewisse Vorteile; eine einheitliche Normaltemperatur von 17,5 oder 18 Grad fände vielleicht mehr allgemeinen Anklang.

Die Forderung verschiedener Normaltemperaturen ist vom Standpunkte des metrischen Systems unverständlich, ihre Gewährung seitens der K. N. E. C. scheint mir eine, natürlich unbewußte, Konzession an die Anhänger des Mohrschen Liters.

III. Gebrauchsweise.

Hier hat zweifelsohne der Chemiker am allermeisten darauf zu dringen, daß seine Bedürfnisse, soweit es die eichungstechnischen Interessen irgend erlauben, volle Berücksichtigung finden.

Der Chemiker kann eine Wartezeit nicht gebrauchen, sie muß ausgeschlossen werden durch geeignete Vorschriften über die Gefäßabmessungen, so daß sie in der Entleerungszeit einbegripen ist. Das ist vollmöglich bei Pipetten, und wenn auch beschränkt bei Büretten, weil hier Ausflußspitzen verwendet werden können, die nicht zur Bürette passen. Aber beim Gebrauche der Büretten ergibt sich die langsame Entleerung ganz von selbst, weil man das Eintreten der Endreaktion erwarten muß. Das durch Herabsetzung der amtlich erlaubten Fehler zu.

⁶⁾ Maßanalytische Studien S. 45, vergl. Z. physikal. Chem. 28, 218 (1900).

eichungstechnisch keine Schwierigkeit besteht, habe ich früher⁷⁾ gezeigt; auch Herr Schloesser scheint für Büretten gleicher Ansicht zu sein, wenigstens verstehe ich so eine Äußerung (S. 1006), daß mein Vorschlag, die Ausflußzeit festzusetzen, durchaus zu billigen sei. Über die Länge der Ausflußzeit läßt sich reden, das ist eine spezielle eichungstechnische Frage, in der ich mich innerhalb gewisser Grenzen gern bescheide.

Für Pipetten darf man wohl dasselbe verlangen wie für Büretten.

In der Frage, ob frei oder mit angelegter Spitze entleert werden soll, zieht Herr Schloesser aus seinem Versuchsmateriale den Schluß, es sei gleichgültig, welches Verfahren man wähle (S. 1007 und 1015). Hier liegt aber ein Fehler in der Verwertung der Versuche vor. Herr Schloesser urteilt nach dem Gesamtmittel sämtlicher untersuchter Pipetten, ohne Rücksicht auf den von 1 bis 200 ccm wechselnden Inhalt. Hierbei ergibt sich freilich kein Unterschied, weil der absolute Unterschied bei beiden Verfahren annähernd gleich ist. Relativ — also unter Berücksichtigung des Pipetteninhaltes — ist der Fehler aber verschieden und teilweise enorm, selbstverständlich wird er bei größeren Pipetten kleiner und bedeutungslos, wie folgende Tabelle zeigt:

Inhalt	Benetzungsrückstand in cmm bei freiem Ablauf und abstreichen.	bei Ablauf an der Wand des Gefäßes.	absoluter Unterschied	relativer Unterschied in % vom Inhalt.
1	60	55	5	0,5
1	64	23	41	4,1
1	56	39	17	1,7
2	71	52	19	9,5
5	100	83	17	3,4
5	97	81	16	3,2
5	100	69	31	6,2
10	146	118	28	2,8
10	87	69	18	1,8
10	112	91	21	2,1
10	128	82	46	4,6
25	288	285	3	0,1
25	151	132	19	0,8
25	157	123	34	1,36
50	226	215	11	0,2
50	204	200	4	0,08
50	216	197	19	0,4
50	217	181	36	0,7
75	239	220	19	0,25
100	278	251	27	0,27
100	320	290	30	0,30
150	400	393	7	0,05
200	466	469	3	0,02
200	477	448	29	0,15

⁷⁾ Maßanalytische Studien S. 21, sowie Z. physikal. Chem. 28, 201 (1900).

Das sind denn doch z. T. sehr erhebliche und mit Ausnahme der ganz ungebräuchlichen Pipetten von 150 und 200 ccm Inhalt wohl überall zu berücksichtigende Fehler.

Man wird deshalb festsetzen müssen, wie in dieser Beziehung zu entleeren ist; man pflegt beim Gebrauche Pipetten meist angelegt, Büretten meist frei auslaufend zu benutzen.

Das Ausblasen der Pipetten habe ich schon 1898 als nicht wesentlich genauer bezeichnet und es ganz aufgegeben bis auf die Kapillarpipetten, es ist aber auch hier möglichst durch das Kohlrauschsche Verfahren zu ersetzen⁸⁾. Man schließt die Pipette nach dem Ausfluß an der Wand mit dem Finger, erwärmt den Bauch mit der anderen Hand und hebt während des ab, also mit oben geschlossener und erwärmer Pipette.

Herr Schloesser bemängelt die 1 ccm Pipette und führt (S. 1009) Zahlen an, um diese Mängel zu beweisen.

Wer solche kleinen Kapillarpipetten benutzt, kennt die Genauigkeit, mit der ein- und derselbe Beobachter diese Pipetten gebrauchen kann, allerdings eicht man sich solche Geräte am besten selbst. Gegen Herrn Schloessers Angabe steht hier tausendfältige Erfahrung im hiesigen Institut und das Zeugnis des Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt⁹⁾. Ich habe aber noch ad hoc einige Zahlen bestimmt, bezw. bestimmen lassen. Bei je fünf Beachtungen fand bei derselben Pipette

W. mit Ausblasen t 18° 975,3 — 975,1
— 975,7 — 975,1 — 974,4 mg, M
= 975,12 f 0,47%₀₀ F 0,21%₀₀.

H. mit Ausblasen t 20,5° 975,1 — 974,4
— 973,5 — 973,9 — 974,2 mg, M
= 974,22 f 0,6%₀₀ F 0,27%₀₀.

B. mit Ausblasen t 18,5° 971,0 — 972,7
— 972,1 — 972,0 — 972,8 mg, M
= 972,12 f 0,72 F 0,32.

Es sind alle bestimmten Zahlen ausnahmslos mitgeteilt, Herr B. hatte bisher eine Kapillarpipette noch nie benutzt.

Kapillarpipetten bedarf man jedenfalls um kleine Mengen genau, d. h. bis auf rund 1%₀₀ zu messen, die K. N. E. C. hat für andere Pipetten von 1 und 2 ccm 10, bezw. 5%₀₀ Fehlergrenze.

Ausgeblasen oder ausgewärmt müssen aber die Kapillarpipetten werden, weil sonst die kapillar zurückgehaltenen Flüssigkeitsmengen sich unzulässig unterscheiden.

⁸⁾ F. Kohlrausch und E. M. Maltby, Wissenschaftl. Abhandl. der Phys.-Techn. Reichsanstalt. III. 184 (1900).

⁹⁾ A. a. O.

Zahlen hierfür sind meines Wissens nicht veröffentlicht.

Ich fand in mg. für

t 21°	etwa $\frac{1}{1}$ NaCl ausgeflossen an Wand	984,5 — 990,0 — 988,5, M = 987,6
		f 3% ₀₀ , F 1,7% ₀₀ , ausgewärmt 1013,5 — 1013,0 — 1012,6, M = 1013,0 f 0,45, F 0,25,
t 18,5°	etwa $\frac{1}{1}$ NH ₄ OH ausgeflossen an Wand	947,1 — 944,7 — 946,0, M = 945,9
		f 1,2% ₀₀ , F 0,7% ₀₀ , ausgewärmt 957,7 — 958,4 — 959,1, M = 958,3 f 0,7% ₀₀ , F 0,4% ₀₀ ,
	etwa $\frac{1}{10}$ NaCl ausgeflossen an Wand	969,5 — 955,3 — 965,0 — 955,4 — 956,3, M = 960,3 f 6,5% ₀₀ , F 0,29% ₀₀ , ausgewärmt 978,6 — 977,7 — 977,4 M 977,9 f 0,6% ₀₀ , F 0,36% ₀₀ ,
		etwa $\frac{1}{10}$ NH ₄ OH ausgeflossen an Wand 954,0 — 955,4 — 955,8 — 956,9 — 957,3 — 956,4, M = 956,0 f 1,3% ₀₀ , F 0,6% ₀₀ , ausgewärmt 972,6 — 973,0 — 973,4, — 974,2, M = 973,3 f 0,7% ₀₀ , F 0,35% ₀₀ .

Diese Zahlen zeigen zunächst, daß beim Ausblasen eine viel größere Übereinstimmung erhalten wird, als beim einfachen Auslauf.

Dividiert man die Mittelwerte durch die Dichten

NaCl 1,0385, bezw. 1,004,

NH₄OH 0,9798, bezw. 0,9980,

so erhält man als Auslauf:

ausgelaufen bei $\frac{1}{1}$ NaCl 951,3 cmm,
bei $\frac{1}{1}$ NH₄OH 965,1 cmm Unterschied 1,5%₀₀,

ausgewärmt bei $\frac{1}{1}$ NaCl 975,4 cmm,
bei $\frac{1}{1}$ NH₄OH 978,1 cmm Unterschied 2%₀₀,

ausgelaufen bei $\frac{1}{10}$ NaCl 956,6 cmm,
bei $\frac{1}{10}$ NH₄OH 958,1 cmm Unterschied 2%₀₀,

ausgewärmt bei $\frac{1}{10}$ NaCl 974,0 cmm,
bei $\frac{1}{10}$ NH₄OH 975,2 cmm Unterschied 1%₀₀.

Für konzentrierte Flüssigkeiten müssen demnach Kapillarpipetten durch Ausblasen oder Auswärmen entleert werden.

In ganz eigentümlicher Weise füllt die K. N. E. C. die Pipetten: man soll erst einstellen, dann außen säubern (S. 979). Das erscheint recht unzweckmäßig, ich fülle erst bis etwas über die Marke, säubere, wenn nötig, außen mit Filtrierpapier, stelle dann mit an eine Gefäßwand gelegter Spitze auf die Marke ein usw.

Für Kolben und Meßzylinder auf Einguß bestehen wohl kaum Meinungsverschiedenheiten. Sollen diese Gefäße auf Ausguß gebraucht werden, so ist auch Wegfall der Wartezeit zu wünschen. Vielleicht leidet

die Genauigkeit etwas darunter, ich glaube aber überhaupt nicht an ein Bedürfnis für die Kolben und Zylinder auf Ausguß. Arbeiten, zu denen man sie verwendet, sind kaum maßanalytisch zu nennen.

Ob die Zulassung der Kolben mit zwei Marken allgemein erwünscht ist, scheint mir zweifelhaft, da der Gebrauch bei den Kolben für Zuckeruntersuchung und Zähigkeitsmesser ausschließlich auf Einguß oder auf Ausguß erfolgt, so daß die Gefahr einer Verwechslung weniger vorliegt.

Überlaufbüretten werden nicht amtlich geeicht, wohl aber Überlaufpipetten, ein innerer Grund für diese verschiedene Behandlung scheint hier nicht vorhanden, die entgegenstehende formale Vorschrift in Paragraph 1 Absatz 10 vom 26. Juli 1893 ließe sich leicht ändern von: „Ferner ist bei den Meßgeräten ohne Einteilung unter der Inhaltsangabe, auf Meßgeräten mit Einteilung mindestens 15 mm über der Einteilung die Temperatur, bei welcher die Raumgehaltsangaben des Meßgerätes ihrem Sollwert entsprechen, in der Form + 15 Grad C. aufzuätzen, und es soll durch ein links daneben in gleicher Höhe aufgeätztes E, bzw. A, wofür auch Eing., bzw. Ausg. oder Einguß, bzw. Ausguß gesetzt werden darf, angegeben sein, ob das Gerät auf Einguß oder Ausguß eingerichtet ist. Eine Geschäftsnummer, Name und Sitz eines Geschäftes und ein Fabrikname dürfen den oben erwähnten Angaben gegenüber auf der andern Seite der Wandung, bei Meßgeräten mit Einteilung auch in Längsschrift, links neben der Teilung angegeben sein.“ in: „Ferner ist bei den Meßgeräten ohne Einteilung unter der Inhaltsangabe, auf Meßgeräten mit Einteilung mindestens 15 mm unter der Einteilung die Temperatur usw.“

Hinzuzufügen würde dann vielleicht noch sein, daß die Graduierung erst 5 ccm oder eine bestimmte Anzahl von mm unterhalb des oberen Endes der Bürette beginnen darf, während die Inhaltsangabe vom oberen Ende ab zählt.

IV. Fehlergrenzen.

Hier hat wiederum der Chemiker das erste Wort, er verlangt, und der Eichungstechniker prüft die Ausführbarkeit.

Praktisch wird man es, wie ich das früher¹⁰⁾ getan habe, machen. Man sieht zu, welche Ergebnisse man bei gegebenen Meßgefäßern erhält, und stellt danach die Forderungen. Eichungstechnisch ist dabei zu berücksich-

¹⁰⁾ Maßanalytische Studien S. 14 und 27, bzw. Z. physikal. Chem. 28, 196 u. 206 (1900).

tigen, daß die Möglichkeit einer Verbesserung der Meßgefäß durch Herabsetzung der Durchmesser an der Ablesestelle vorliegt, daß aber hier anderseits gewisse Minima nicht unterschritten werden dürfen, und daß schließlich eine Marke nur mit einer beschränkten Genauigkeit angebracht werden kann.

Maßgebend bleibt für die Genauigkeit das Verhältnis dessen, was ich Fehlerzylinder genannt habe zum Gesamtinhalt. Der Fehlerzylinder hat als Durchmesser den Durchmesser der Ablesestelle, als Höhe die Abweichung der Ablesung von der richtigen Einstellung. Hierin ist natürlich eigentlicher Ablesefehler, Fehler in der Stellung der Marke, Temperaturschwankungen usw. alles inbegriffen, und diese Höhe des Fehlerzyinders hat die Bedeutung einer mittleren Konstanten. Für die Verbesserung des Meßgerätes kommt deshalb nur die Verkleinerung des Durchmessers in Betracht, und ich verstehe Herrn Schloessers Einwand hiergegen (S. 1014) nicht.

Ich will nicht auf die einzelnen Fehlergrenzen eingehen und nur folgendes hervorheben:

Die K. N. E. C. kennt den Begriff Fehlergrenze nicht, den Herr Schloesser ohne Erläuterung gebraucht. Es handelt sich aber offenbar um die erlaubte Abweichung im Mehr und Minder vom Sollinhalt, also um die Abweichung zwischen Ist- und Sollgehalt.

Wie soll der Istgehalt festgestellt werden? Aus einer einzelnen Bestimmung oder, wie ich dies getan, aus einer Reihe? Wenn letzteres, aus wieviel Gliedern soll die Reihe bestehen? All dies hat die K. N. E. C. unbeantwortet gelassen. Eine einzelne Bestimmung hat einen bestimmten mittleren Fehler. Ist der in der „Fehlergrenze“ enthalten? Wenn ja, so ist zu bemerken, daß er jeden beliebigen Wert haben kann, und es kann vorkommen, daß Gefäße als untauglich befunden wurden, bei denen die nochmalige Bestimmung die Brauchbarkeit erweisen würde. Es ist also nötig, den mittleren Fehler der Einzelbeobachtung zu kennen, wie er sich aus einer Reihe von Einzelbeobachtungen ergibt, ich habe für Pipette gefunden¹¹⁾, daß man mit 0,5% Fehler der einzelnen Bestimmungen höchstens¹²⁾ zu rechnen hat; was darüber hinaus geht, beruht auf Ungeschick oder auf unglücklichem Zufall.

Bei der Eichung muß man meiner Ansicht nach, ebenso wie bei den Titerstellungen, eine Reihe von Beobachtungen ausführen, um

¹¹⁾ Maßanal. Studien S. 16, oder Z. physikal. Chemie 28, 197 (1899).

¹²⁾ Zumeist aber nur mit 0,2%.

sich vor Zufallsfehlern zu schützen. Der Mittelwert oder dessen mittlerer Fehler kann natürlich von dem Gebrauchswerte der Pipette keine Verstellung geben, er kommt nur in Betracht, wenn man die bei maßanalytischen Arbeiten überhaupt erreichbare Genauigkeit bestimmen will.

Es liegt ein Bedürfnis vor, eine allgemeine, maximale, auf 1% zu haltende Fehlergrenze anzunehmen. Das ist möglich bei Pipetten von 10 ccm und mehr auch bei kleineren Kapillarpipetten, andere, kleineren Inhalten sind Gefäße zweiter Klasse. Letzteres gilt auch für Kolben unter 50 ccm. Größere Kolben als 50 ccm sind auf 1% leicht zu definieren.

Bei Büretten ist die Genauigkeit nur bei Verwendung von mindestens 20 ccm Flüssigkeit zu erreichen und zu erstreben.

Die amtlichen Fehlergrenzen entsprechen zum größten Teil dieser Forderung, es wäre zu wünschen, sie allgemein anzunehmen und die jeweilige Fehlergrenze auf dem Gefäß der Pipette und dem Kolben anzugeben. Also 1000 ccm E \pm 0,2%.

Nach Herrn Schloessers Darstellung ist bei Pipetten die Fehlergrenze der K. N. E. C. zumeist kleiner, als ich früher vorgeschlagen, aber Herr Schloesser verwendet hier, wie schon oben und noch mehr wie dort ganz unzulässiges Material.

Seine Tabelle lautet:

Größe ccm	2	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	140	160	180	200
Fehler nach der K.N.E.C. 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

Sie muß lauten:

Größe nach ccm	2	10	20	50	100	200
Fehler nach K. N. E. C.	10	20	30	50	100	200
Fehler nach Wagner	2	10	20	50	100	200

Denn mit den anderen Pipetten arbeitet niemand, sie kommen nicht im Handel vor, und sie zu statistischen Zwecken gewissermaßen zu erfinden, scheint unerlaubt. Dann kann man zwischen 100 und 200 ccm noch nach ccm abstufen und sich in noch helleres aber schwerlich besseres Licht setzen.

Eine Einzelheit in den Fehlergrenzen der K. N. E. C. und den Internationalen Bestimmungen will ich noch erwähnen, da sie in Wien mit der Unzulänglichkeit unserer Technik begründet wurde und diese letztere hierdurch beschimpft wird. Für die 10 ccm Pipette sind 2% Fehler zugelassen. Geht man, wie ich in Wien verlangt, auf 1% herab, so entspricht dies einem Fehlerzylin-

der von 10 cmm Inhalt und einer falschen Stellung der Marke, deren Abhängigkeit vom Durchmesser aus folgender Tabelle hervorgeht:

Fehler bei Anbringung der Marke	
Rohrdurchmesser	
2 mm	3,33 mm
3 "	1,41 "
4 "	0,80 "

Und das soll die deutsche Technik nicht fertig bringen können, und das glaubt die K. N. E. C. den Stümpern, von denen sie sich in dieser Frage beraten ließ¹³⁾.

V. Eichungstechnische Einzelheiten.

Es ist nicht meine Absicht, hier auf alle Einzelheiten einzugehen, die Erörterung gehört weniger vor die Öffentlichkeit, als in den engeren Kreis der Interessenten. Nur zwei Dinge möchte ich besonders erwähnen, die Ostwaldsche Kalibrierpipette und die Benetzung, bezw. den Nachlauf.

Das die Kalibrierpipette prinzipiell erlaubt ist, gibt Herr Schloesser selbst zu, wenn er Überlaufpipetten (S. 1013) zur Justierung anderer Geräte — also doch wohl Maßkolben — verwendbar hält.

Im einzelnen kommt es darauf an, daß der relative Fehler beim Kalibiergefäß ebenso groß wie beim zu kalibrierenden Gefäß ist. Büretten bis 30 cem müssen nach der K. N. E. C. auf 1% richtig sein, man kann also innerhalb dieser Bestimmung eine Bürette mit einer Kalibrierpipette eichen, wenn diese auf 1% richtig gestellt ist. Das ist sehr leicht zu erreichen, die Marken sitzen an Röhren von 2,2 mm Durchmesser. Bei 1% Fehler auf 2 cmm ist der Fehlerzylinder gleich 2 cem, und demnach kann die Marke und die Ablesung zusammen um 0,526 mm falsch stehen. Rechnen wir hier von 0,226 mm Ablesefehler, was genügend ist, so bleibt noch 0,3 mm für die notwendige Genauigkeit in der Stellung der Marke.

¹³⁾ Die K. N. E. C. läßt Pipettenrohre von 0,5—6 mm Durchmesser zu, ohne abzustufen. Das hat zur Folge, daß gedankenlose oder sparsame Fabrikanten zu weite Röhre verwenden. Aus Sparsamkeit deshalb, weil sie bei weitem Rohr dünnes Glas verwenden können. So haben meine guten 10 cem Pipetten (Geißler) 3 mm inneren Durchmesser und 1½ mm Wandstärke, einige schlechte (aus Berliner Handlung und wahrscheinlich Thüringer Fabrikat) 4 mm inneren Durchmesser und nur 1 mm Wandstärke. Die Gewichte sind reichlich 28 und knapp 22 g, trotzdem die leichtere Pipette 2% länger ist. Die schlechte Pipette ist also reichlich 20% leichter. Je dünner aber das Glas, um so stärker die Deformation an den Ansatzstellen, und um so minderwertiger die ganze Pipette.

Technisch ist das unter Berücksichtigung des engen Rohres ganz sicher zu erreichen. Die Pipette wird natürlich mit festen Glasschänen justiert, vielfach auch mit solchen gebraucht. Die Anwendung der Kalibrierpipette muß natürlich mit etwas Geschick geschehen, wovon der S. 986 erwähnte junge Chemiker weit unter dem Durchschnittsmaß besessen zu haben scheint. Die vielfachen Erfahrungen im hiesigen Institut beweisen die leichte Anwendbarkeit. In meinem Praktikum für Lehrer ist das Kalibrieren von Büretten eine der ersten Arbeiten.

Das Verfahren hat der Auswägung gegenüber den Vorteil, daß die von Herrn Schloesser bemerkten Fehler durch Verdampfung ganz wegfallen.

Auch über die so wichtige Benetzungsfrage, mit der die Nachlaufsfrage zusammenhängt, will ich mich nur ganz kurz äußern, da für die wissenschaftliche Überlegung noch zu wenig tatsächliche Grundlage vorhanden zu sein scheint. In Betracht kommt hier wie auch praktisch das Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche, das ja auf so vielen Gebieten, z. B. auch biologisch eine Rolle spielt.

Die Beobachtung der K. N. E. C., daß der Benetzungsrückstand und also der Nachlauf auch eine Funktion des Rohrdurchmessers ist, hat Dittmar schon vor 30 Jahren verzeichnet¹⁴⁾; sie ist selbstverständlich, denn Inhalt und Oberfläche eines Gefäßes hängen in verschiedener Weise vom Durchmesser ab.

Praktisch kommt beim Nachlauf nur die Rohrlänge in Betracht, der Durchmesser ist gleichgültig. Hier irrt Herr Schloesser wieder, weil er als ausschließlicher Eichungstechniker die Frage falsch stellt und die Menge der Benetzung oder des Nachlaufes betrachtet, während für den Praktiker die Zeit das ausschlaggebende Moment bildet. In engen und weiten Röhren ist verschiedene Benetzung und verschieden großer Nachlauf, weil verschiedene Oberfläche vorhanden ist. Die Zeit, in der sich konstante Benetzung herstellt, nach der kein Nachlauf mehr erfolgt, ist — im wesentlichen¹⁵⁾ — unabhängig von der Oberfläche und abhängig von der Höhe des Gefäßes. Deshalb ist die Nachlaufzeit bei Pipetten im allgemeinen gleich und wenig abhängig vom Inhalt, weil die Verschiedenheit des Inhaltes weniger durch verschiedene Länge der Pipetten, wohl aber durch solche des Durchmessers herbeigeführt wird.

¹⁴⁾ Neues Handwörterbuch der Chemie (Fehling), Band I, S. 525.

¹⁵⁾ Kapillarröhren natürlich ausgenommen.

Ich schließe hiermit meine Betrachtung, bei der es mir hauptsächlich darauf ankam, die Rechte des Chemikers gegenüber den Ansprüchen des Eichungstechnikers zu wahren. Dies scheint notwendig, weil einmal noch manches in der Eichungsfrage zu tun, manches auch zu ändern ist und anderseits mancher Eichungstechniker der Sachlage nicht gewachsen ist.

Hierfür und gleichzeitig als Beleg für die Abhängigkeit, in welche die Ansichten dieser Eichungstechniker den Chemiker bringen sollen, noch ein Beispiel.

Herr Schloesser verlangt (S. 987), trotzdem er weiß, daß der Chemiker freien Ablauf aus der Bürette braucht, 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.“ Der Eichungstechniker muß auf solche Unterschiede hinweisen, er sollte aber dem Chemiker überlassen, ob er — außer bei der Eichung — diesen Fehler, der nur rund 0,1%o beträgt, berücksichtigen will.

Leipzig, Phys.-chem. Inst.,
am 3. November 1903.

weise langsamer verlaufen als bei Gegenwart von Natronlauge, da sich das Additionsprodukt von Indigo und Calciumhydroxyd, dessen Existenz wir annehmen, jedenfalls nur in geringen Mengen bilden kann, und daraus hat man den Einwand hergeleitet, mit der spurenweisen Bildung eines Additionsproduktes sei es nicht vereinbar, daß Zinkstaub bei 40—50° schon in 4—5 Stunden zur vollkommenen Verküpfung führe.³⁾

Dieser Einwand erweist sich bei mikroskopischer Betrachtung des künstlichen Indigos als grundlos, denn die Indigoteilchen sind von außerordentlicher Kleinheit. Der Farbstoff hat also eine sehr große Oberfläche, und es ist durchaus verständlich, daß er im Verlaufe weniger Stunden von Zinkstaub verküpt wird, selbst wenn von jedem Partikel aus nur Spuren in Reaktion treten.

Wir besprachen die mikroskopischen Befunde in diesem Sinne bereits in der Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie im Anschluß an die dort erschienenen Bemerkungen von Herrn Bucherer. Da wir nunmehr in der Lage sind, die mikroskopischen Bilder photographisch wiederzugeben, so kommen wir auf den Gegenstand zurück; denn die Frage nach der Größe der Indigoteilchen ist für die Küpenfärberei wesentlich.

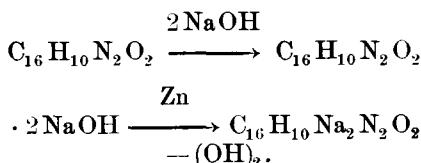
Zur Herstellung der mikroskopischen Präparate wurden je 2 g 20-prozentiger Indigo-

Zur Kenntnis der Indigoreduktion.

Sechste Mitteilung.

Von A. BINZ und A. WALTER.

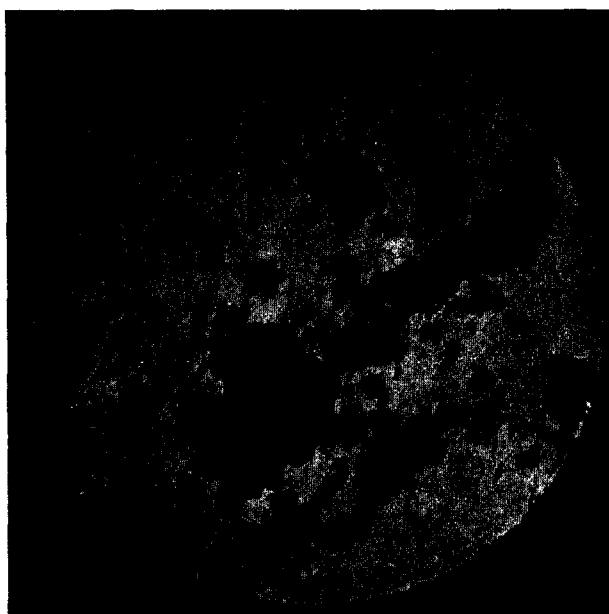
Indigodisulfosaures Natrium hat, wie wir kürzlich nachwiesen¹⁾, die Fähigkeit, Natriumhydroxyd zu binden. Wir folgerten daraus, daß Indigo sich ähnlich verhalte, und weiter, daß die Verküpfung nach folgendem Schema von statthen gehen könne:



Wir zeigten ferner,²⁾ daß man zu der analogen Annahme auch für die Zink-Kalk-Küpe berechtigt ist. Hierbei muß die Verküpfung notwendiger-

¹⁾ Chem. Industr. 26, 248 (1903).
²⁾ Z. Farb.- u. Textilchem. 2, 435.

In dieser Arbeit muß es S. 436, 1. Spalte, Z. 15 v. u. heißen „Calciumchlorid“ statt „Baryumchlorid“.



Indigopaste B. A S. F. 800-fach vergrößert.