

und völliger Durchsichtigkeit. Sie sind bisher vorteilhaft verwendet worden für Extraktionen mit Essigsäure und mit 20%iger Salzsäure, für welche andere Hülfskaum in Frage kommen dürften. Sie sind aber natürlich ebenso zweckmäßig für alle üblichen organischen Fettlösungsmittel und für alle Arten von Arbeiten in der pharmazeutischen und Brennstoffchemie. [A. 212.]

## Über die Verwendung von Meßgefäßen bei Wärmegraden, die von der Normalwärme abweichen.

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Eingeg. 10./9. 1923.)

Die teuren Preise der Glasgeräte für Meßzwecke in Laboratorien (Büretten, Pipetten, Kolben usw.) lassen es angebracht und lohnend erscheinen, auf einen nicht selten zutage tretenden Irrtum hinzuweisen. Man glaubt nämlich vielfach, derartige Geräte seien nur bei der auf ihnen angegebenen „Normalwärme“ mit ausreichender Genauigkeit verwendbar, falls man Umrechnungen vermeiden will. In Wirklichkeit kommt es aber auf die Angabe der Normalwärme selbst bei feineren chemischen Untersuchungen gar nicht an, wie eine einfache Überlegung zeigt, und es wäre deshalb besser, die Bezeichnungen „15°“,

15° od. dgl. auf Meßkolben, Pipetten und Büretten in Zukunft fortzulassen, um unnötige Besorgnisse bei deren Gebrauch zu vermeiden.

Der Irrtum, den ich im Auge habe, stammt offenbar noch von den Zeiten des „Mohrschen Liters“ her und hat sich in Köpfen, die zum Nachdenken über diesen Gegenstand keine Zeit oder Neigung haben, auf das „metrische Liter“ übertragen. Zwischen diesen beiden Einheiten ist jedoch ein grundsätzlicher Unterschied.

Das Mohrsche Liter ist eine von der Wärme stark abhängige Größe, denn es stellt den Raum vor, den 1 kg Wasser bei einer bestimmten Wärme einnimmt, die man die Normalwärme nennt. Da das Wasser sich bei der Erwärmung um 1° ungefähr um 0,02 % ausdehnt, so macht eine Abweichung der Wärme von 5° schon 0,1 %, eine selbst bei manchen gewöhnlichen Untersuchungen in Betracht kommende Größe aus. Es ist also nicht gleichgültig, ob für das Mohrsche Liter 15° oder 20° als Normalwärme angenommen werden: ein für 20° geeichtes Mohrsches Liter ist ungefähr um 0,1 %, also 1 cm, größer als ein für 15° geeichtes, und somit sitzt bei dem Mohrschen Liter die Marke um so höher, je höher die Normalwärme ist, für welche es gilt. Ursprünglich eichte Mohr seine Geräte für 17,5°C (= 14°R), später fügte man jedoch noch 15° und 20° hinzu, so daß es hiernach eigentlich drei verschiedene Mohrsche Liter gibt.

Um dieser Verwirrung ein Ende zu machen, sowie die Gasmeßwerkzeuge mit den für Flüssigkeiten verwendeten in Übereinstimmung zu bringen, wandte man sich wieder dem „wahren Liter“ zu, welches man nie hätte verlassen sollen.

Das wahre Liter ist im Gegensatz zum Mohrschen Litereine von der Wärme gänzlich unabhängiger Raum, und zwar gleicht es bekanntlich bis auf eine äußerst geringe Abweichung einem Kubikdezimeter. Von größter Wichtigkeit ist es für den Chemiker, sich diesen Satz einzuprägen, und man darf sich nur an ihn erinnern, um sich von den Unzuträglichkeiten des Mohrschen Liters zu befreien. Dies zeigt sich deutlich gerade in der Begriffsverwirrung, welche durch die nachfolgenden Bemerkungen bei denjenigen Chemikern, die ihr noch unterliegen, zu beseitigen mein Bestreben ist.

Praktisch kann der Raum des Liters natürlich nur durch eine Umgrenzung mit „Wänden“ festgelegt werden, und diese bestehen aus Stoffen, die sich durch die Wärme ausdehnen. Der Chemiker benutzt dazu fast ausschließlich Glasgefäße, und somit ist die Ausdehnung des Glases bei der Abgrenzung des wahren Liters zu berücksichtigen. Die Vereinfachung gegenüber dem Mohrschen Liter besteht also darin, daß wir nicht mehr von der Ausdehnung des Wassers und des Glases, sondern lediglich von der letzteren abhängig sind. Da die mittlere Verlängerung des Glases zu 0,0000085 für 1° angegeben wird, so berechnet sich die Raumvergrößerung zu  $1,0000085 \times 1,0000255$ , einer Zahl, die man unbedenklich auf 1,000025 abrunden kann, so daß für jeden Wärmegrad eine Ausdehnung des Glasgefäßes um  $\frac{1}{40000}$  in Betracht kommt. Diese Größe beträgt nur rund ein Achtel der für die Ausdehnung des Wassers angegebenen, und somit liegt in dem Übergang vom Mohrschen Liter zum wahren Liter ein Vorteil von sechs Achtel, denn das siebente Achtel gleicht sich bei dem Mohrschen Liter dadurch aus, daß die Ausdehnung des Glases im entgegengesetzten Sinne wirkt wie die des Wassers.

Setzen wir nun den Fall, daß in einem Glasgefäß, welches bei 15° genau ein wahres Liter faßt, eine abgewogene Menge Stoff (z. B. 6,3024 g = 0,1 Normalgewicht kristallisierte Oxalsäure) aufgelöst und zur Marke aufgefüllt wird, aber nicht bei 15°, sondern bei 20°. Die irrtümliche Meinung mancher Chemiker geht nun dahin, daß der hierdurch begangene Fehler 0,1 % betrage. In Wirklichkeit kommt aber natürlich nur die Ausdehnung des Glases in Betracht, und der Fehler beschränkt sich deshalb auf  $\frac{1}{40000} = \frac{1}{8000} = 0,0125 \%$ , also eine Größe, die selbst für die feinsten chemischen Untersuchungen kaum noch eine Rolle spielt. Sogar in tropischen Ländern würde man sich bei einer Luftwärme von 28° erlauben können, die Auffüllung in demselben, für 15° genau stimmenden Literkolben vorzunehmen, denn der Fehler beläuft sich dann nur auf  $\frac{28-15}{40000} = \frac{1}{3075} = \text{rund } 0,03 \%$ .

Wie hieraus ersichtlich, kann es bei Glasgefäßen, die nach dem wahren Liter geeicht sind, dem Chemiker auf eine Angabe der Normalwärme — falls es sich nicht um ganz ungewöhnliche Verhältnisse handelt — überhaupt nicht ankommen. Ob das Gefäß für  $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ ,  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$  oder  $\frac{28^\circ}{4^\circ}$  geeicht ist, bleibt sich für gewöhnliche chemische Arbeiten gleich, und diese Angaben rufen, wie mir die Erfahrung gezeigt hat, nur Verwirrung in den Köpfen hervor. Es wäre daher nach meiner Ansicht besser, sie fortzulassen und nur die Buchstaben „W. L.“ als Zeichen dafür anzubringen, daß das wahre Liter der Ausmessung zugrundegelegt ist. Dies wird gegenwärtig noch nicht überflüssig sein, weil in den Laboratorien und leider auch in den Handlungen immer noch Geräte nach Mohrschem Liter vorrätig sind. Im übrigen gilt mein Vorschlag gleichermaßen für Kolben, Pipetten und Büretten. Über Wägefläschchen (Pyknometer) dagegen wird unten noch ein Wort zu sprechen sein.

Zwei Umstände sind noch zu erwähnen, von denen der erste diesen Entschluß zu erleichtern, der zweite ihn als moralisch notwendig hinzustellen geeignet ist.

Es steht (hoffentlich recht bald!) bevor, die amtliche Normalwärme für Ausmessungen nach dem wahren Liter von 15° durchweg auf 20° zu erhöhen, und dies käme noch der Verringerung jener schon nach obigen Berechnungen unbedeutenden Fehler zugute, weil eine Wärme von 20° besser dem Durchschnitt entspricht als 15°, mithin die Abweichungen nach oben, die hauptsächlich vorkommen, um 5° geringer werden.

Für die amtlich geeichten Meßgeräte für Flüssigkeiten empfiehlt sich die Fortlassung einer Angabe über die Normalwärme noch aus dem Grunde, weil nach der „Eichordnung für das Deutsche Reich“ vom 8. November 1911 die Fehlergrenze z. B. für ein 100 ccm-Kölbchen 0,05 ccm beträgt, mithin viermal soviel wie die Raumvergrößerung bei dem Erwärmen von 15° auf 20° und das Anderthalbfache wie bei der Steigerung der Wärme auf 28°. Ein bei 15° genau richtiges Kölbchen kann auf etwa 35° erwärmt werden, bevor die Ausdehnung des Glases die als Fehlergrenze festgesetzte Größe überschreitet! Bedenkt man ferner, daß die Abweichung auch nach unten statt nach oben zulässig ist, so ergibt sich als Spielraum für amtlich geeichte 100 ccm-Kölbchen nicht weniger als 0,1 ccm, mithin das Achtfache bzw. das Dreifache der in Rede stehenden Veränderungen durch Erwärmen von 15° auf 20° oder 28°. Für Literkolben ist die Grenze allerdings bedeutend enger, nämlich nur  $2 \times 0,18 \text{ ccm}$ , doch läßt sie immerhin noch einen Gebrauch bei 28° zu, ohne erreicht zu werden. Bei Vollpipetten und Büretten sind die zulässigen Fehler der amtlichen Eichung prozentisch ungefähr ebenso groß wie bei den Meßkolben, also hat es auch im Gebrauch dieser Geräte keinen Sinn, auf die Ausdehnung des Glases Rücksicht zu nehmen<sup>1)</sup>. Eicht man sich Vollpipetten selbst, so kann man zwar eine erheblich engere Fehlergrenze als die amtliche einhalten, jedoch kommen Berichtigungen auch dann nur für große Pipetten und erhebliche Abweichungen von der Normalwärme in Betracht.

Womit will also die Eichungsbehörde ihre Aufschriften „ $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ “ usw. rechtfertigen, wenn sie den vielfachen Fehler bei der Herstellung der Meßgeräte zuläßt, wie man ihn bei deren praktischem Gebrauch bei abweichenden Wärmen innerhalb der gewöhnlichen Grenzen begehen kann? Noch weniger angebracht erscheint es, wenn selbst die gewöhnliche Handelsware derartige Bezeichnungen trägt,

<sup>1)</sup> Die Büretten sind außerdem bekanntlich nach einem Grundsatz ausgewogen, welcher sie für eine große Anzahl von Verwendungen bei chemischen Untersuchungen unbrauchbar macht. Freilich muß anerkannt werden, daß keine andere Art und Weise auffindbar ist, um Büretten für alle Fälle zu genauen Messungen tauglich zu machen, als das Abwarten des vollständigen Nachlaufs. Hierzu glaubte man sich jedoch aus angeblich praktischen Rücksichten nicht entschließen zu können.

und hierin liegt, nach den obigen Gründen beurteilt, eine Abart jenes verderblichen Scheinwesens, das sich auch in der Benennung dieser Ware als „normal“ immer mehr breitmacht. Wenn der Zweck sein soll, sie hierdurch von der „geeichten“ zu unterscheiden, so heißt das doch, vom Standpunkt des Chemikers betrachtet, geradezu die Dinge auf den Kopf stellen. Unter „normal“ verstehen wir das genau Bestimmte (z. B. „Normallösung“) oder, gemeinsam mit den Physikern, das als Urmaß Geltende (z. B. das „Normal“ des Meters in Paris). Das amtlich Geeichte nimmt hiergegen einen geringeren Rang ein, weil eben dabei eine gewisse Abweichung vom „Normal“ zugelassen ist. Die von den Glashandlungen eingeführte Ordnung ist aber das Umgekehrte und sollte daher als irreführend energisch zurückgewiesen werden.

So einfach die dargelegten Tatsachen sind, und so sicher der Chemiker in ihrer Beurteilung sein müßte, so herrscht doch in dieser Hinsicht, wie ich wiederholt erfahren habe, leider nicht die nötige Klarheit, vielmehr wird die Ausdehnung der Flüssigkeiten — auf die selbstverständlich Rücksicht zu nehmen ist —, fast beständig mit der Ausdehnung des Glases verwechselt. Bezeichnend hierfür ist eine Äußerung, die mir der verstorbene Dr. Goeckel vor Jahren mitteilte. In seiner Fabrik wurden Literkolben für seine Untersuchungen hergestellt, die eine Reihe verschiedener Marken trugen, damit man bei beliebigen Wärmegraden auffüllen konnte. Es kam nun vor, daß Chemiker, denen die Geräte gezeigt wurden, bedenklich den Kopf schüttelten, weil die Marken für höhere Wärmegrade tiefer saßen als die für niedere, denn sie meinten, es müßte umgekehrt sein. Selbstverständlich aber war es richtig, da der unveränderliche Raum des wahren Liters seine obere Grenze im Halse des Kolbens um so tiefer findet, je mehr sich das Glas durch die Erwärmung ausdehnt. Füllt man aber eine Flüssigkeit in den Kolben bei 15° ein, so steigt ihr Spiegel natürlich, wenn man sie z. B. auf 20° erwärmt, weil die Ausdehnung der Flüssigkeit viel größer ist als die Ausdehnung des Glases, in dessen Hohlraum sie sich befindet. Bei 20° nimmt sie dann aber auch einen größeren Raum als ein wahres Liter ein, und deshalb ist es notwendig, den Wärmegrad im Augenblick der Auffüllung festzustellen, und bei genauen Arbeiten entweder denselben Wärmegrad innezuhalten oder eine Umrechnung vorzunehmen. Dagegen ist man bei der Auffüllung nach den obigen Auseinandersetzungen durchaus nicht an die Wärme gebunden, die auf dem Meßgerät verzeichnet steht, man kann sie innerhalb der gewöhnlichen Grenzen vielmehr beliebig wählen, ohne einen irgendwie in Betracht kommenden Fehler zu begehen. Insbesondere sei des so häufigen Falles gedacht, daß man eine Lösung bei Zimmerwärme zur Marke auffüllt und sogleich davon mittels einer Pipette einen Teil zur Untersuchung entnimmt. Hierbei kommt es lediglich auf genügende Übereinstimmung der Inhalte von Pipette und Meßkolben an; die Wärme spielt keine Rolle, so lange sie sich nicht verändert und dadurch die Flüssigkeit ausdehnt oder zusammenzieht. Ebenso kann man einen mit der Aufschrift „+ 15° C“ versehenen Kolben ohne weiteres zur Herstellung einer Polarisationslösung bei + 20° verwenden, wenn man an die letztere Wärme wegen der Eichung der Quarzkeilpolarimeter gebunden ist; der Fehler beträgt, wie oben berechnet, nur 0,0125 %, weil der Raum bis zur Marke nur um diese Kleinigkeit größer geworden ist. Bedenken, wie sie in Zuckerfabriken bei dem Übergang von der älteren Normalwärme zu 20° vielfach auftauchten, waren also ganz grundlos, und die Anschaffung anderer Kölbchen war überflüssig, man brauchte eben lediglich in den vorhandenen Kolben bei 20° aufzufüllen.

Anders liegt die Sache bei Pyknometern! Man ist heute aus Gründen der Bequemlichkeit so gut wie ausschließlich dazu übergegangen, sich mit der sogenannten relativen Dichte zu begnügen, d. h. dem scheinbaren Gewichtsverhältnis gleicher Räume der Untersuchungsflüssigkeit und des Wassers bei derselben Wärme. Will man dieses System auch auf andere als verdünnte wässrige Lösungen ausdehnen, die also durch die Wärme in ganz verschiedenem Maße beeinflusst werden, so ist man genötigt, einen bestimmten Wärmegrad, also eine Normalwärme, ein für allemal einzuhalten, weil sich sonst das Gewichtsverhältnis verschiebt. Hier hat man es also mit Meßgeräten zu tun, die dem Mohrschen System insofern zugehören, als sie auf ein bestimmtes Wassergewicht und nicht auf wahres Liter geeicht werden müssen, und bei diesen spielt demzufolge die auf ihnen zu verzeichnende Normalwärme wegen der Ausdehnung des Wassers und der anderen einzufüllenden Flüssigkeiten die Hauptrolle. Sie dürfen auch nur bei dieser Normalwärme zur Marke aufgefüllt werden und verursachen dadurch die bekannten Unbequemlichkeiten, die man bei den Maßuntersuchungen eben durch die Rückkehr zum wahren Liter aus dem Wege zu räumen vermochte. Wenn also auf einem Pyknometer die Angabe „+ 15°“ steht, so be-

deutet dies, im Gegensatz zu einem Literkolben zum Beispiel, daß es bei 15° 100 g (oder ein anderes abgerundetes Gewicht) Wasser mit Messinggewichten in Luft gewogen faßt. Schon um dieses Gegensatzes willen sollte man die bisher üblichen Bezeichnungen auf den Maßkolben, Pipetten und Büretten fortlassen, weil dadurch die Begriffsverwirrung immer wieder erneuert wird.

Anhangsweise möchte ich hier zwei Wünsche für die Gestaltung der Maßkolben aussprechen. Der erste betrifft die Herstellung aus etwas dickerem Glase, um die Zerbrechlichkeit zu vermindern. Für solche Chemiker, die der Unsitte huldigen, in Maßkolben zu kochen, mögen auch in Zukunft noch dünnwandige Kolben vorrätig gehalten werden, aber es ist nicht einzusehen, weshalb aus Rücksicht hierauf die Empfindlichkeit gegen Druck und Stoß unnötig groß gehalten werden muß, dazu sind die Preise jetzt zu hoch. Es ist daher angebracht, bei dem Ankauf dickwandige Maßkolben zu verlangen.

Zweitens liegt es im Vorteil bei praktischer Verwendung der gewöhnlichen (nur mißbräuchlich als „normal“ bezeichneten) Ware, wenn die Kolben lieber zu klein als zu groß ausgemessen sind. Füllt man einen 100 ccm-Kolben, der z. B. nur 99,7 ccm faßt, zur Marke auf, so kann man aus einer Teilpipette leicht 0,3 ccm hinzufügen, um den Fehler auszugleichen. Ist dagegen der Kolben zu groß, so macht die Entfernung des Überschusses schon mehr Umstände, wie hier nicht weiter ausgeführt werden soll. Leider sind die käuflichen Maßkolben fast ohne Ausnahme zu groß, so daß die Anregung gerechtfertigt erscheint, diesen Übelstand abzuändern und sie lieber zu klein zu machen, wenn es — was ich bezweifeln möchte — praktisch nicht erreichbar sein sollte, ohne erhebliche Vergrößerung der Mühe sie bis auf Kleinigkeiten richtig herzustellen. [A. 183.]

## Neue Apparate.

### Eine einfache Gaswaschvorrichtung.

Von H. J. Dryander, München.

Soll ein Gas mit einer Flüssigkeit wirksam behandelt werden, so ist anzustreben, daß jedes Gasmolekül beim Passieren der Waschvorrichtung mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Erreicht kann diese Wirkung werden einerseits dadurch, daß man das Gas so lange an einer Flüssigkeitsoberfläche vorbeiführt, bis alle Teilchen reagiert haben, andererseits dadurch, daß man das Gas so fein verteilt durch die Flüssigkeit hindurchgehen läßt, daß während der kurzen Berührungsdauer sämtliche Gasteilchen mit der Flüssigkeit zusammenkommen.

Die gebräuchlichste einfache Waschflasche erfüllt ihre Aufgabe in sehr wenig vollkommener Weise. Das eingeführte Gas verläßt, sobald der Gasdruck den Flüssigkeitsdruck überwunden hat, das Einleitungsrohr und steigt in Blasen sehr rasch fast auf dem kürzesten Wege zur Oberfläche der Flüssigkeit empor. Hier verweilt das Gas, aufgehalten durch die große Erweiterung des Strömungsquerschnittes zwar länger, jedoch gelangt ein erheblicher Prozentsatz des Gases, der, während er im Inneren der Gasblase die Flüssigkeit passierte, noch nicht zur Reaktion kam, durch Diffusion rasch in den oberen Teil des Gasraumes und strömt von dort unverändert in die Abteilung.

Wir finden nun zahlreiche verbesserte Waschflaschen, welche das Gas ziemlich vollständig mit der Flüssigkeit zur Reaktion bringen,



welche jedoch meist zerbrechlich, kompliziert und teuer sind und dem Gas oft beträchtlichen Flüssigkeitsdruck zu überwinden geben.

Hier soll eine Waschvorrichtung beschrieben werden, welche den vorangestellten Anforderungen gut gerecht wird, jedoch außerordentlich einfach ist.

Ähnlich wie bei dem Pettenkofer'schen Absorptionsrohr dient als Flüssigkeitsbehälter ein weites, liegendes Rohr, wie auf der Abbildung, an einem Ende zugeschmolzen, am anderen Ende aufgebogen und zur Kugel erweitert und durch angeschmolzene Füße erhöht. Am oberen Ende ist das Rohr durch Gummistopfen mit dem Gasableitungsrohr verbunden, oder letzteres ist unter Vermeidung des Gummistopfens an der Kugel angeschmolzen. Am unteren Ende wird das Gas durch ein zur Bildung von möglichst kleinen Blasen düsenartig verengtes Einleitungsrohr eingeführt. Die Gasblasen wandern nun langsam in dem bis fast zur Krümmung mit Flüssigkeit gefüllten weiten Rohr der oberen Rohrwandung entlang und sind, in kleine Portionen verteilt, lange mit der Flüssigkeit in Berührung. Stärkerer Gasstrom bewirkt nicht rascheres Strömen, sondern häufigere Folge der Blasen. Bemerkenswert ist, daß hier größere Blasen keineswegs runde „Blasenform“ zeigen, sondern an ihrer Unterseite eine wellige Grenzfläche und am Ende eine wirbelartige Spitze. Der Flüssigkeitswiderstand der Vorrichtung ist gering, er kann nach Be-