

Reihe C.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratisierens in Tagen	Viscosität	Löslichkeit	Kupferzahl	Essigsäuregehalt
T. 16	1	2,63	68,65	16	63,39
" 17	2	3,43	97,20	16	62,49
" 18	4	4,29	80,55	17	62,19
" 19	8	4,86	83,85	16	59,86

Dies zeigt, daß Abstumpfung der Schwefelsäure beim Hydratisieren zwecklos ist.

Zusammenfassung.

1. Beim Hydratisieren bei etwas höherer, nicht geeigneter Temperatur verringert sich die Viscosität des Produkts oder vermehrt sich wenigstens nicht, während die Kupferzahl mit der Zeit des Hydratisierens zunimmt. Bei niederen, geeigneten Temperaturen ist das Umgekehrte der Fall.

2. Der Einfluß der Temperatur ist deutlicher während der Acetylierung als während des Hydratisierens, d. h. ein bei höherer Temperatur acetyliertes Produkt ergibt ein minderwertiges acetonlösliches Produkt, selbst bei darauffolgendem Hydratisieren bei niederer Temperatur, während auf ein bei niederer Temperatur acetyliertes Produkt die Temperatur des Hydratisierens einen verhältnismäßig geringeren Einfluß ausübt.

3. Die geeignete Temperatur hängt von der Menge der Schwefelsäure als Katalysator ab. Bei höherer Temperatur ist eine geringere Menge Katalysator nötig. Es gibt aber eine Minimalquantität. Mit einer zu geringeren Quantität ist kein gutes acetonlösliches Produkt erzielbar. Das kommt daher, daß Verlängerung der Acetylierung einen schädlichen Einfluß ausübt. Man muß darum die Menge Katalysator so wählen, daß die Acetylierung ohne Fortschreiten der Depolymerisation innerhalb einer gewissen Zeit vollendet wird.

Sind Katalysatormenge und Acetylierungsdauer bis zu einem gewissen Grade beschränkt, so kann man selber bei etwas höherer Temperatur noch gute Resultate erzielen.

4. Abstumpfung der Schwefelsäure beim Hydratisieren ist zwecklos. [A. 185.]

Richtlinien der amtlichen Eichung von Meßwerkzeugen für wissenschaftliche und technische Untersuchungen.

Von Regierungsrat Dr. W. ROERDANSZ, Charlottenburg.

(Eingeg. 1./5. 1924.)

In Nr. 4 dieser Zeitschrift vom 24. Januar 1924 spricht Dr. G. Bruhns, Charlottenburg, in einem Artikel über „Die Verwendung von Meßgefäßen bei Wärmegraden, die von der Normalwärme abweichen“ über einen Irrtum, in welchem sich manche Chemiker befinden, wenn sie meinen, daß ein nach wahren Liter justiertes Gerät nur für die Temperatur mit ausreichender Genauigkeit verwendbar sei, die auf ihm als Normaltemperatur (Normalwärme nach Bruhns) verzeichnet stände. Um unnötige Besorgnisse beim Gebrauch solcher Geräte zu vermeiden, schlägt Bruhns vor, in Zukunft die Bezeichnungen 15° $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ usw. auf diesen Meßwerkzeugen fortzulassen.

Dann folgt eine Definition des Mohrschen und wahren Liters mit der Schlußfolgerung, daß eine Abweichung von $\pm 5^{\circ}$ von der Normaltemperatur, die auf dem nach wahren Liter justierten Meßgefäß angegeben ist, einen Fehler von $\pm 0,0125\%$ des Sollvolumens, für ein Liter demnach 0,125 cm, ergibt. Dieser Fehler wäre aber so klein, daß er bei gewöhnlichen chemischen Arbeiten vernachlässigt werden könnte. Es wäre daher auch besser, die Bezeichnungen 15° 20° $\frac{28^{\circ}}{4^{\circ}}$ oder $\frac{28^{\circ}}{4^{\circ}}$ fortzulassen und lieber die Bezeichnung W. L. als Zeichen dafür anzubringen, daß das wahre Liter bei der Anfertigung des Meßgeräts zugrunde gelegt worden sei. Auch für die amtliche Eichung könnte die Angabe der Normaltemperatur fortgelassen werden, zumal die nach der Eichordnung vom November 1911 zugelassenen Fehlergrenzen öfter das Vielfache der Volumenvergrößerung darstellen, die ein Gefäß beim Erwärmen von 15° auf 20° oder 28° erfährt. „Womit“, fragt Bruhns, „will also die Eichungsbehörde ihre Aufschriften 15° $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ usw. rechtfertigen, wenn sie den vielfachen Fehler bei der Herstellung der Meßgeräte zuläßt, wie man ihn bei deren praktischem Gebrauch bei abweichender Wärme innerhalb der gewöhnlichen Grenzen begehen kann?“

Hierauf ist folgendes zu erwidern.

Der am 24. September 1923 erschienene Neudruck der Eichordnung, der die zur Eichordnung für das Deutsche Reich vom 8. November 1911 von der Reichsanstalt für Maße und Gewichte erlassenen Änderungen und Ergänzungen berücksichtigt, behandelt in den §§ 137 bis 151 unter Abschnitt X die Vorschriften über die Eichung der Meßwerkzeuge für wissenschaftliche und technische Untersuchungen. Die wesentlichsten Teile dieser Vorschriften sollen, soweit sie für uns von Belang sind, hier kurz angegeben werden.

1. Maßeinheit.

Die Maßeinheit bildet das Liter, das ist der Raum, den die Masse eines Kilogramms reinen Wassers größter Dichte unter dem Drucke einer Atmosphäre einnimmt. Es ist dem Kubikdezimeter an Größe gleichgeachtet. Der Raumgehalt eines Meßwerkzeuges soll seinem Sollwert entsprechen, wenn es selbst eine auf ihm aufgetragene Temperatur, z. B. 0° , 15° , $17,5^{\circ}$, 18° , 20° usw., hat.

Nach § 8 und § 143 der Eichordnung müssen alle Meßwerkzeuge an ersichtlicher Stelle die deutliche Angabe der Temperatur tragen, bei der sie richtig sein sollen.

2. Materialbeschaffenheit.

Bezüglich des Materials, aus dem die Meßgeräte angefertigt sein sollen, bestehen folgende Vorschriften. Nach § 2 müssen alle Meßgeräte aus solchem Material hergestellt sein, daß sie beim ordnungsmäßigen Gebrauch gegen Abnutzung und Gestaltänderung hinreichend gesichert sind. Nach § 139 sind nur solche Glassorten und andere Materialien (Quarz u. dgl.) zulässig, die gegen chemische und andere Einwirkungen hinreichend widerstandsfähig sind. Endlich wird im § 140, Ziffer 3, für aufstellbare Meßwerkzeuge (Kolben, Pyknometer usw.) noch besonders gefordert, daß der Boden der Geräte nicht zu schwach im Glase sein soll.

3. Gestalt und Einrichtung der Meßwerkzeuge.

Die Marken der Meßwerkzeuge müssen scharf, ununterbrochen und gleichmäßig verlaufen. Die Bezifferung muß deutlich sein, ihre Ausführung darf nicht zu Irrtümern Anlaß geben. Der Raumgehalt ist in Litern, Millilitern oder in Kubikzentimetern zu bezeichnen.

4. Fehlergrenzen.

Nach § 7 gelten als richtig im Sinne der Eichordnung die Meßgeräte, die von den mit Eichnormalen festzustellenden Sollgrößen im Mehr oder Minder höchstens um die in den besonderen Vorschriften festgesetzten Fehlergrenzen (Eichfehlergrenzen) abweichen. Die Fehlergrenzen selbst sowie alle anderen Angaben der Eichordnung werden als bekannt vorausgesetzt.

Aus den oben angegebenen Sätzen der Eichordnung geht hervor, daß jedes amtlich geeichte Meßwerkzeug einen Temperaturvermerk haben muß. Derselbe lautet entweder $+15^{\circ}$ oder $+17,5^{\circ}$ usw., niemals jedoch $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ oder $\frac{17,5^{\circ}}{4^{\circ}}$. Erstere Aufschriften sind unbedingt notwendig, und zwar aus folgenden Gründen.

Haben wir es, um bei dem Bruhnsschen Beispiel zu bleiben, mit einem 100-ccm-Kolben zu tun, der die Aufschrift $100 \text{ ccm } E + 15^{\circ}$ hat, so besagt dieselbe, daß der Kolben auf Einguß für eine Wassertemperatur von $+15^{\circ}$ justiert ist und seinem Sollgehalt entspricht, wenn sich der tiefste Punkt des Meniscus der Wasserefüllung bei vorbenannter Temperatur in der Ebene der den Kolbeninhalt abgrenzenden Marke befindet. Nun ist die Eichfehlergrenze für diese Kolbengröße $\pm 50 \text{ cmm}$, also eine Größe, die genau einem Normaltropfen Wasser entspricht.

Dr. Bruhns findet diese Fehlergrenze zu groß. Die Eichbehörde muß jedoch bei Festsetzung der Eichfehlergrenzen für die Abweichung vom Sollwert der Meßgeräte einen gewissen Spielraum lassen. Die von deutscher Seite hierzu gemachten Vorschläge entsprechen im allgemeinen denen anderer Kulturstaaten. Sie wurden auch von dem im Mai 1906 zu Rom tagenden internationalen Kongreß für angewandte Chemie gutgeheißen und angenommen. Die Behörde hat ferner bei der Festlegung aller Fehlergrenzen das Bestreben gehabt, allen gerecht zu werden, dem Fabrikanten wie den Verbrauchern dieser Geräte. Man kann es keinem Fabrikanten zumuten, 100-ccm-Kolben anzufertigen, die so genau justiert sind, daß sie bis auf $\pm 10 \text{ cmm}$ stimmen. Andererseits ist erfahrungsgemäß nachgewiesen, daß bei Einstellung des Flüssigkeitsspiegels beim Meßkolben der Meniscus sich je nach der Art der Flüssigkeit und der Beschaffenheit der Innenfläche des Kolbenhalses ungleich ausbildet und auch von einzelnen Beobachtern an der Begrenzungsstelle verschieden abgelesen wird. Eine genaue Abgrenzung der in einem Kolben befindlichen Flüssigkeitsmenge und somit ein richtiger Befund der Abweichung des ermittelten Kolbeninhalts von seinem Sollwert kann

nur dann erzielt werden, wenn darauf geachtet wird, daß sich der Meniscus stets in gleicher Höhe einmal wie das andere Mal scharf in elliptischer Linienführung ausbildet. Diese Ausführungen über die Einstellung des Meniscus gelten für alle Meßgeräte. Es ist wohl einleuchtend, daß nach dem Gesagten die von der Eichbehörde für Meßgeräte festgesetzten Fehlergrenzen nicht weiter herabgesetzt werden können.

Bei der Eichung werden übrigens die jeweiligen Fehler der Geräte durch besonders gewandte und erfahrene Beamte jedesmal festgestellt, und wer den Fehler eines geeichten Kolbens wissen will, braucht nur die zuständige Eichbehörde, also die Physikalisch-technische Reichsanstalt oder die Staatsprüfämter für Glasgeräte in Gehlberg und Ilmenau um Ausstellung eines Beglaubigungsscheines oder um Angabe des ermittelten Fehlers zu ersuchen. Um diesen Fehler fixieren zu können, ist es aber fraglos nötig, von einer bestimmten Temperatur auszugehen. Es ist daher eine wohl berechnete Forderung der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, diese Temperatur, für die die Inhaltsangabe des Gerätes gilt, von dem Anfertiger stets an deutlich sichtbarer Stelle des Meßgerätes anbringen zu lassen.

Was für die Kolben gilt, ist auch für die Pyknometer zutreffend. Auch diese werden lediglich gemäß den Eichvorschriften nach dem wahren Liter geeicht und ein Pyknometer beispielsweise mit der Aufschrift $E + 17,5^\circ$ besagt analog dasselbe, was vorher von dem 100-ccm-Kolben angeführt wurde. Die Fehlergrenzen für Pyknometer sind begreiflicherweise sehr eng gezogen. Zu jedem solcher geeichten Apparate wird ein Prüfungsschein ausgestellt, welcher die Abweichungen von dem Sollwert in Kubikmillimetern angibt.

Für Vollpipetten wie überhaupt für alle Geräte auf Ausguß sind die Fehlergrenzen ebenfalls bis zu einem gewissen Minimum herabgesetzt. Darüber hinaus kann man wohl kaum gehen, denn gerade beim Ablauf von Pipetten sind mehrere Fehlerquellen zu berücksichtigen, die mit der Adhäsion, der Viskosität und dem spezifischen Gewicht der jeweiligen Flüssigkeiten in engem Zusammenhang stehen, und welche die Größe der ausgeflossenen Menge nach der positiven wie nach der negativen Seite hin wesentlich beeinflussen können. Hierüber wird in einem späteren Artikel noch einiges gesagt werden müssen.

Nach alledem sind die von der Eichbehörde geforderten Aufschriften auf Meßwerkzeugen für wissenschaftlichen und technischen Gebrauch unbedingt erforderlich und berechtigt. Sie sind so gewählt, daß sie von jedermann richtig ausgelegt werden können. Eine Änderung oder Ergänzung dieser Vorschriften, wie z. B. der Zusatz „W. L.“, ist nicht wünschenswert. Eine solche Aufschrift könnte, da ein großer Prozentsatz der amtlich geeichten Meßgeräte ins Ausland gelangt, dort nicht richtig aufgefaßt werden. Es wäre, falls man überhaupt zu den auf den Geräten angegebenen Bezeichnungen noch eine weitere hinzufügen will, zweckmäßiger, das Meßwerkzeug mit dem Zusatz **IC** (internationaler Congreß) zu versehen, weil man damit sagen will, daß das Gerät im allgemeinen den international anerkannten Vorschriften für Meßwerkzeuge entspricht. Die Fehlergrenzen sind wohl durchdacht und lassen sich jedem Einwand gegenüber rechtfertigen. Die Richtlinien der amtlichen Eichung sind so klar, daß sie Irrtümer über die Auslegung der Aufschriften auf Meßgeräten und über die Verwendungsmethode der geeichten Geräte gar nicht aufkommen lassen.

Will der Chemiker selbst maß- und gasanalytische Meßgeräte auf die Abweichung von ihrem Sollwert prüfen, so verweise ich ihn auf den in dieser Zeitschrift im Jahre 1903 in den Heften 40–42 erschienenen Artikel von W. Schlösser über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse, in dem man alles Wissenswerte findet. So sind dort auch beispielsweise die von der damaligen Normaleichungskommission, jetzigen Abteilung I der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, aufgestellten Tabellen zu finden, in denen die für die beobachteten Temperaturen und Luftdrucke theoretisch erforderlichen Zulagegewichte für 1000 ccm, in Milligramm ausgedrückt, verzeichnet sind.

Bezüglich der Aufschrift „Normal“ auf Meßwerkzeugen, die nicht geeicht oder amtlich geprüft sind, schließe ich mich der Meinung Bruhns an. Es würde zu erwägen sein, diese auf Meßwerkzeugen leider oft gebräuchlichen Aufschriften zu inhibieren und darauf zu achten, daß mit dem Wort „Normal“ kein Mißbrauch getrieben wird. Großen Erfolg verspreche ich mir allerdings nicht davon, da gerade Geräte mit der Aufschrift „Normal“ vielfach exportiert werden. Es liegt aber im Interesse der exportierenden Firma selbst, daß sie in solchen Fällen auch die Garantie leisten kann, daß die mit der Aufschrift „Normal“ versehenen Meßgeräte im allgemeinen den Eichvorschriften entsprechen.

[A. 79.]

Dorrs kontinuierliches Umsetz-, Lauge- und Auswaschverfahren im Gegenstrom.

(Eingeg. 10./4. 1924.)

The Dorr Company in New York und London, E. C., hat im Juni 1922 eine interessante Broschüre (Nr. 16) veröffentlicht über die Anwendung dieses ohne Filter arbeitenden Verfahrens in der chemischen Industrie, deren Inhalt ich hiermit meinen deutschen Fachgenossen zugänglich mache.

Das C. C. D.-Verfahren (eine Abkürzung von „Continuous Counter Current Decantation“) wird darin definiert als ein System zum Auswaschen von körnigen und pulverigen festen Stoffen, wie z. B. Kristallen, Niederschlägen, gemahlenem Erz u. dgl., bis der Rückstand frei von gelöstem Material enthaltenden Flüssigkeiten ist. Es besteht darin, daß die auszulaugenden festen Stoffe durch eine Anzahl hintereinander geschalteter Absetzgefäße hindurchgeführt und nach jedem Absitzen mit Flüssigkeit verdünnt werden, die von den folgenden Absetzgefäßen kommt und in der entgegengesetzten Richtung durch das System fließt. Erzielt wird dadurch ein hoher Grad der Auswaschung bei geringen Betriebskosten.

Die kontinuierliche Umsetzung besteht darin, daß einem System von einem oder mehreren Umsetz- oder Reaktionsgefäßen die Materialien, die sich miteinander umsetzen sollen, kontinuierlich zugeführt werden, während die Erzeugnisse daraus in demselben Verhältnis ablaufen.

Zum Vergleich wird das Verfahren der Kaustizierung mit intermittierender Auswaschung demjenigen mit kontinuierlicher gegenübergestellt.

Nach dem ersteren werden Soda und Kalk in dem richtigen Verhältnis mit Waschwasser eines früheren Ansatzes, das noch geringe Mengen kaustischer Soda enthält, gemischt. Nach Beendigung des Umsatzes soll das Gefäß z. B. enthalten: 3 t gefällten kohlen-sauren Kalk (trocken berechnet) und 2 t kaustische Soda, die in 10 t Wasser gelöst sind (200 kg NaOH : 1 t Wasser). Dieses Gemisch läßt man absitzen, bis 7 t Wasser (mit 1,4 t NaOH) abgezogen werden können. Die restlichen 3 t Wasser (mit 600 kg NaOH) verbleiben in dem Kalkschlamm in dem Umsetzgefäß.

Zu diesem Schlamm werden 10 t Waschwasser mit 50 kg kaust. Soda (5 kg NaOH : 1 t Wasser) von einer früheren Umsetzung zugesetzt. Das daraus entstehende Gemisch enthält die 3 t kohlen-sauren Kalk, 13 t Wasser und 650 kg kaust. Soda (50 kg NaOH : 1 t Wasser). Nach dem Absetzen werden wieder 10 t Wasser mit 500 kg NaOH abgezogen, während die 3 t Niederschlag mit 3 t Wasser, die 150 kg kaust. Soda enthalten, im Gefäß zurückbleiben.

Durch wiederholtes Auswaschen mit stets dünneren Waschwässern kann der Kalkschlamm soweit ausgewaschen werden, daß praktisch die gesamte darin enthaltene kaust. Soda von dem Niederschlag getrennt ist.

Wenn man für das kontinuierliche Dorr-Verfahren denselben Ansatz annimmt, und ferner, daß man einen solchen Ansatz regelmäßig alle zwei Stunden machen kann, so werden in 24 Stunden 36 t Calciumcarbonat und 120 t Wasser mit 24 t kaust. Soda erzeugt, die alle dem Absetzgefäß 1 regelmäßig während der 24 Stunden zugeführt werden. Wenn dieses Gefäß schon mit dieser Mischung von einem früheren Ansatz gefüllt ist, so werden je 2 Stunden davon überfließen 7 t Wasser mit 1,4 t NaOH, während 3 t Wasser mit 0,6 t NaOH das Gefäß in Mischung mit dem Calciumcarbonat in Form von Schlamm verlassen werden, genau so wie bei dem intermittierenden Verfahren des Auswaschens.

Die 3 t Wasser mit 600 kg NaOH, die als Teil des Schlammes jede 2 Stunden aus dem Absetzgefäß austreten, werden kontinuierlich mittels einer Dorr-Pumpe in derselben Zeit einem zweiten Absetzgefäß zugeführt, in dem der Schlamm kontinuierlich mit dem von dem dritten Absetzgefäß überfließenden Waschwasser ausgewaschen wird, dessen Menge in 2 Stunden 10 t mit 50 kg NaOH beträgt. Wie bei dem intermittierend betriebenen Gefäß besteht die durch diese Mischung erzeugte Lösung aus 3 t Niederschlag und 13 t Wasser mit 650 kg NaOH. Von diesem Gemisch fließen 10 t Wasser mit 500 kg NaOH in die Umsetzgefäße über, während 3 t Wasser mit 150 kg NaOH mittels Pumpe dem Absetzgefäß 3 für die zweite Auswaschung zugeführt werden. Die konzentrierte Natronlauge fließt vom Absetzgefäß 1 der Eindampfapparatur oder der Verwendungsstelle kontinuierlich zu.

Aus vorstehendem könnte man schließen, daß man beim Auswaschen mit dem intermittierenden System dieselbe Ausbeute erzielen kann wie mit dem kontinuierlichen. Obgleich dies theoretisch der Fall ist, trifft es in der Praxis selten zu. Bei der Kaustizierung von Soda z. B. erreichen nur wenige Betriebe, die nach dem inter-