

vorher mit Natronlauge und Schwefelsäure in der beschriebenen Weise behandelt worden war und sich nach der zweiten Behandlung als arsenfrei erwiesen hatte, wurden (in einem gewöhnlichen Chlorcalciumrohr) im ganzen 341 l Leuchtgas hindurchgeleitet. Die Kohle wurde mit arsenfreier rauchender Salpetersäure erwärmt, mit heißem Wasser nachgewaschen, dann mit arsenfreier Natronlauge erhitzt und wiederum mit heißem Wasser und etwas Schwefelsäure nachgewaschen. Säure und Lauge wurden vereinigt, zur Trockne verdampft und zum Schmelzen in einen erhitzten Platintiegel eingetragen, um etwaige organische Verbindungen völlig zu zerstören. In der wässrigen, mit Schwefelsäure neutralisierten Lösung der Schmelze wurde durch Zusatz von 5 ccm Eisen- und 5 ccm Ammoniaklösung ein Eisenhydroxydniederschlag gewonnen, dessen Lösung in verdünnter Schwefelsäure bei der Prüfung im Marsh-Liebig-Apparat einen Gehalt von 4 mg Arsen ergab. Da diese in 341 l Leuchtgas gefunden wurden, so berechnet sich ein Gehalt von 12 mg As in 1 cbm Leuchtgas.

Arsenbestimmung mit Salpetersäure. Durch 40 g arsenfreie, rauchende Salpetersäure, die sich in einem sonst für organische Verbrennungen benutzten Kaliapparate befanden, und durch eine dahinter geschaltete, 100 g 2 n-Natriumlauge enthaltende Waschflasche wurden 371 l Leuchtgas geleitet. Säure und Lauge wurden vereinigt, eingedampft, geschmolzen und ebenso weiter behandelt wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Gefunden: 24 mg As, entsprechend 70 mg in 1 cbm Leuchtgas.

Arsenbestimmung mit Brom. Das Brom wurde zunächst auf etwaigen Arsengehalt geprüft. Eine Probe von 50 g und eine von 150 g Brom wurden in Porzellanschalen auf gelinde siedendem Wasserbade langsam abgedampft. Ein zurückbleibender geringer, schwarzbrauner Rückstand wurde mit etwas Salpetergemisch verrieben und geschmolzen. Die Salpeterschmelze in üblicher Weise weiter behandelt, erwies sich bei der Prüfung der Eisenfällung im Marsh-Liebig-Apparat in beiden Fällen als völlig arsenfrei. Andererseits konnten aus 50 g Brom, die unter Zusatz von 10 mg Arsen in gleicher Weise behandelt waren, zum Schluß die 10 mg As im Marsh-Liebig-Apparat wieder nachgewiesen werden. Das gleiche Ergebnis wurde erzielt, wenn das Brom erst mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dann eingedampft wurde, nur daß sich hier bei größeren Ammoniakmengen auch ohne besonderen Zusatz ein gewisser geringer Arsengehalt bemerkbar machte. Jedenfalls erwies sich das Brom als arsenfrei und für diese Versuche geeignet.

Durch zwei Waschflaschen, deren erste (engere) 30 g Brom mit Wasser überschichtet enthielt, während die zweite (Erlenmeyer mit breiter Bodenfläche) zum Zurückhalten der übergelassenen Bromdämpfe mit einem Gemisch von Kalilauge und Ammoniak gefüllt war, wurde in der angegebenen Weise Leuchtgas geleitet. Nach Hindurchgehen von 70–80 l Gas war der Inhalt der ersten Waschflasche jedesmal entfärbt. Das verbrauchte Brom mußte durch neues ersetzt werden, so daß im ganzen 5·30 g = 150 g Brom zur Anwendung kamen, bis 357 l Leuchtgas hindurchgeleitet waren. Die fünf Füllungen der ersten Waschflasche wurden zusammen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, der dunkle Rückstand mit 15 ccm Säuregemisch (9 Teile rauchende Salpetersäure und 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure) tropfenweise versetzt, mit 20 ccm Salpeterlösung (23% Natriumkaliumnitrat) eingedampft, geschmolzen und zur Prüfung auf Arsen wie üblich weiter behandelt. Aus mehreren Einzelproben im Marsh-Liebig-

Apparat ergaben sich im ganzen etwa 60 mg As. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 170 mg As in 1 cbm Leuchtgas.

Aus diesen außerordentlich verschiedenen Ergebnissen der drei Untersuchungsverfahren geht ohne weiteres hervor, daß die Kohle sowohl wie die Salpetersäure nur einen Teil (7% und 40%) des im Leuchtgas vorhandenen Arsens zurückhält, vorausgesetzt, daß das Brom tatsächlich das gesamte Arsen aufgenommen hat, was erst noch durch besondere Versuche nachgeprüft werden müßte. Nehmen wir den mit Brom gewonnenen Wert von 170 mg As in 1 cbm Gas als richtig an, so ergibt sich bei der Umrechnung auf den Raum, daß etwa 55 cmm Arsenwasserstoff in 1 cbm Leuchtgas enthalten waren oder 1 Raumteil H_3As in 18 Millionen Raumteilen Gas. Diese Zahl gilt für das von den Berliner Gaswerken in das Institut Robert Koch gelieferte Leuchtgas, während ich früher (1907) in dem Leipziger Leuchtgas einen Gehalt von 40 mg As in 150 l feststellen konnte⁶⁾, was einem Raumteil von Arsenwasserstoff in 12 Millionen Raumteilen Gas entspricht.

Zusammenfassung. Adsorptionskohle ist im allgemeinen ein sehr gutes Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff. Wasserstoffgas läßt sich z. B. durch einfaches Durchleiten durch Kohle völlig von seinem Arsengehalt befreien. Das von der Kohle aufgenommene Arsen läßt sich durch Behandeln mit Natronlauge und Schwefelsäure wiedergewinnen und im Marsh-Liebig-Apparat nachweisen.

Aus Leuchtgas wird der Arsengehalt von Kohle jedoch nur sehr unvollkommen aufgenommen, wahrscheinlich weil andere Bestandteile (schwere Kohlenwasserstoffe) die Kohle vergiften. Als bestes Arsenabsorptionsmittel hat sich für diesen Zweck wieder das schon früher angewendete Brom erwiesen.

Herrn Dr. W. Ulrich danke ich auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung. [A. 172.]

Neue Apparate.

Neue Präzisionsbüretten.

Von Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

(Eingeg. 20. August 1926.)

Die Firma Küppers Präzisions-Glaswerke G. m. b. H. in Aachen stellt nach einem im In- und Auslande patentierten Verfahren Glasrohre mit genau gleichmäßigem Querschnitt her, indem in annähernd passende Rohre ein Stahlkern hineingesteckt, sodann das Rohr bis zum Erweichen des Glases erhitzt, und der Zwischenraum luftleer gepumpt wird, so daß der äußere Luftdruck das Glas an den Kern anpreßt.

Es ist leicht einzusehen, daß auf diese Weise Rohre von beliebigem, rundem oder eckigem Querschnitt erzeugt werden können, die unter sich, soweit sie über demselben Kern hergestellt sind, im Innenraum völlig übereinstimmen, sei es nun, daß sie auf ihrer ganzen Länge den gleichen Querschnitt aufweisen oder konisch gestaltet sind. Die Erfahrung hat gelehrt, daß man unter Beachtung der nötigen Vorsicht eine sehr große Anzahl von Rohren über einen und denselben Kern ziehen kann, die alle genau übereinstimmen.

Es hängt somit nur von der, übrigens leicht erreichbaren, völlig zylindrischen Beschaffenheit des Kernes ab, um zu Glasrohren zu gelangen, die in ihrer ganzen Länge auf mehr als $\frac{1}{100}$ mm genau gleich weit sind und unter sich im Durchmesser sowie folglich auch im Raumgehalt nur kaum meßbare Unterschiede zeigen.

Die Eignung derartiger Rohre für Messungen von

⁶⁾ Z. analyt. Ch. 47, 132 [1908].

Gasen und Flüssigkeiten, in der Gestalt von Eudiometern, Büretten, Pipetten, Teilzylindern usw. liegt hiernach auf der Hand, und die Vorteile derartiger Geräte sind dem Chemiker auch ohne weiteres klar, weil die Eichung jedesmal nur an einem einzigen Stück jeder gleichartigen Reihe ausgeführt zu werden braucht, falls die auf den Geräten anzubringende Teilung mit derselben Sorgfalt und Genauigkeit hergestellt wird.

Um in dieser Beziehung sicherer zu arbeiten, bin ich auf den Gedanken gekommen, für die Teilung der Büretten das Metermaß zugrunde zu legen, damit die Maßstabteilmaschinen ohne weiteres hierzu verwendet werden können. Ich veranlaßte daher die Firma Küppers, Rohre mit einem lichten Durchmesser von möglichst genau 11,284 mm herzustellen, weil bei dieser Weite 1 cm genau 1 ccm Inhalt entspricht. Die Bürette von 50 ccm Fassung besitzt also eine Teilung von genau 50 cm Länge, und die Ablesung bis auf 0,01 ccm geschieht durch Schätzung der Hundertstel zwischen zwei benachbarten Millimeterstrichen. Diese Schätzung kann in der üblichen Weise durch die sogenannte Ringelteilung (wie bei den amtlich geeichten Büretten), durch Visierblenden oder die von mir dazu vorgeschlagene Wasserwaage¹⁾ erleichtert und sicherer gemacht werden²⁾. Die Teilung der Bürette kann, ohne unbequem zu sein, bis auf 55 cm verlängert werden, so daß man nicht in Verlegenheit kommt, falls der Verbrauch an Flüssigkeit 50 ccm etwas übersteigt und auch häufiger noch Messungen auszuführen sind, wenn die Bürette nur noch teilweise gefüllt ist. Dies kann nämlich mit derartigen Präzisionsbüretten unter voller Wahrung der Genauigkeit geschehen, weil die Gleichmäßigkeit des Querschnittes eine jedesmalige Auffüllung zum Nullpunkt, wie sie bei der unregelmäßigen lichten Weite aller anderen Büretten anzuraten ist, unnötig macht, sofern nur der Nachlauf der Flüssigkeit (von einer etwa vorhergegangenen Messung) beendet ist.

Den sehr naheliegenden Gedanken der Herstellung gleich großer Büretten usw. aus Küppersschen Präzisionsglasrohren hat bereits *Lambri*³⁾ ausgesprochen, ohne jedoch Versuchsergebnisse anzuführen, die den tatsächlichen Erfolg bewiesen. Inzwischen war leider auch eine Klage eingelaufen, daß Büretten, die aus derartigen Rohren hergestellt waren, sich als ungenau erwiesen. Dies lag aber, wie der Besteller selbst durch Versuche herausfand, nicht an den Rohren, sondern an der ungenauen, von anderer Seite auf ihnen angebrachten Teilung. Ein derartiges Vorkommnis mußte mich um so mehr in meiner Absicht bestärken, den metrischen Maßstab zugrunde zu legen, und die Firma Küppers hat sich daraufhin entschlossen, die Büretten nur in fertigem Zustande zu liefern, also die Teilung selbst herzustellen bzw. unter ständiger Aufsicht und Nachprüfung herstellen zu lassen. Im übrigen ist jeder Bezieher dieser Präzisionsbüretten natürlich imstande, sich mit einem genauen Zentimetermaß leicht von der Fehlerlosigkeit der Teilung zu überzeugen, und diese Möglichkeit schätze ich als einen nicht geringen Vorzug des von mir vorgeschlagenen und von der Firma Küppers angenommenen Systems *Küppers-Bruhns*, nach dem die Büretten fortan hergestellt werden.

¹⁾ Ch. Ztg. 45, 337 [1921].

²⁾ Der sogenannte „Schellbach-Streifen“ ist dagegen kein geeignetes Mittel für genaue Ablesungen. Hierauf möchte ich im Hinblick auf die sichtlich zunehmende Beliebtheit der „Schellbach-Büretten“ wiederholt hinweisen, denn die Chemiker stellen damit ihrer Beobachtungsgabe kein günstiges Zeugnis aus.

³⁾ Z. ang. Ch. 29, 382 [1916].

Durch sorgfältige, mehrfach wiederholte Auswägungen einer Anzahl gleichartig hergestellter Küpperscher Präzisionsbüretten mit Ringelteilung habe ich mich davon überzeugt, daß die behauptete Gleichmäßigkeit tatsächlich vorhanden ist. Im folgenden führe ich die Ergebnisse einer derartigen Vergleichung im einzelnen an, um auch anderen Chemikern die Nachprüfung in ähnlicher Weise zu ermöglichen. Zu bemerken ist noch, daß es sich hier um eine andere Glassorte handelt als diejenige, die jetzt zu den Büretten verwendet wird. Alle Beobachtungen wurden auf 20° umgerechnet, um sie vergleichbar zu machen. Die Rohre wurden zunächst mit einer Auflösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure gefüllt, mindestens 12 Stunden lang stehen gelassen, dann mit Leitfähigkeitswasser gefüllt und am andern Morgen geprüft.

I. Am 20. Mai 1924 lieferten vier gleiche Rohre, mit *Quetschhähnen* versehen, folgende Ergebnisse:

Aus jeder Bürette wurden so genau wie möglich 55 ccm auf einmal abgelassen und gewogen. Dann folgten Ablesungen an den Büretten, und zwar 5, 10, 15, 20, 27¹/₂, 60 Minuten und 12 Stunden nach dem Ablassen. Der Inhalt der Rohre erwies sich gegenüber den Ablesungen in Kubikzentimetern als etwas zu groß, und in der Tafel 1 sind nur die entsprechenden Berichtigungswerte angeführt.

Tafel 1.

Vergleichung des Inhalts (55 ccm) von vier
*Quetschhahn*büretten nach dem System
Küppers-Bruhns.

Ablesung nach Minuten	Büretten-Nummer			
	1 ccm	2 ccm	3 ccm	4 ccm
5	+ 0,049	+ 0,061	+ 0,042	+ 0,061
10	+ 0,099	+ 0,106	+ 0,082	+ 0,101
15	+ 0,124	+ 0,126	+ 0,112	+ 0,121
20	+ 0,134	+ 0,136	+ 0,132	+ 0,126
27 ¹ / ₂	+ 0,135	+ 0,140	+ 0,133	+ 0,135
60	+ 0,144	+ 0,156	+ 0,137	+ 0,186
12 Std.	+ 0,184	+ 0,191	+ 0,167	+ 0,221

Die Ergebnisse dieser Vorprüfung sind sehr günstig. Bedenkt man, daß die Ablesungen selbst bei Benutzung eines Vergrößerungsglases um ¹/₁₀₀ ccm schwanken können⁴⁾, so erscheint die Übereinstimmung bis zu 27¹/₂ Minuten nach dem Ablassen des Wassers bei allen vier Büretten geradezu vollkommen. Nach 60 Minuten und 12 Stunden trat bei Nr. 4 eine Abweichung aus unbekanntem Grunde ein, die am meisten, nämlich mit + 0,05 ccm, gegen Nr. 3 absticht, während die anderen beiden Büretten in der Mitte bleiben.

II. Mit denselben vier Büretten wurde versucht, wie groß der Ablesungsunterschied ist, wenn man den Inhalt von 55 ccm statt auf einmal, wie bei I, in Abschnitten von je 5 ccm nach je 2¹/₂ Minuten auslaufen läßt. Es ergaben sich die folgenden Berichtigungen für die Ablesungen:

Tafel 2.

Bürette Nr.	Ablauf auf einmal	Ablauf je 5 ccm in je 2 ¹ / ₂ Min.	Unterschied (b—a)
	(a) ccm	(b) ccm	
1	+ 0,135	+ 0,156	+ 0,021
2	+ 0,140	+ 0,134	— 0,006
3	+ 0,133	+ 0,131	— 0,002
4	+ 0,135	+ 0,133	— 0,002

⁴⁾ Somit sind die dritten Stellen lediglich als Rechenziffern zu betrachten, doch habe ich sie als solche immerhin stehen lassen.

In beiden Fällen werden somit innerhalb der möglichen Ablesungsfehler die gleichen Zahlen erhalten, wenn man halb so viel Minuten wartet, wie Kubikzentimeter abgeflossen sind. Dies könnte ziemlich selbstverständlich erscheinen, doch trifft es erfahrungsgemäß nicht für alle Sorten gewöhnlicher Büretten zu, vielmehr bleibt der Nachlauf bei Entnahme in mehreren Teilmengen gewöhnlich schwächer, weil sich an den Grenzen der Abteilungen sichtlich Flüssigkeitwulste bilden, die langsamer verschwinden.

Die hier gefundene Übereinstimmung deutet meines Erachtens darauf hin, daß die Innenfläche der Küppers-Rohre sehr glatt ist.

III. Nach diesen Vorprüfungen kam es darauf an, die Gleichmäßigkeit des Querschnittes auf die ganze Teilungslänge zu erproben. Als Vorbedingung hierfür muß natürlich die vollkommene Genauigkeit der auf die Rohre geätzten Millimeterteilung gelten. Diese wurde daher sowohl durch Anlegen eines sehr fein gearbeiteten Maßstabes als auch durch Abgreifen beliebiger Längen mit dem Zirkel festgestellt. Es konnte niemals auch nur ein Unterschied von einem Zehntelmillimeter beobachtet werden, so daß also die Teilungen der vier erwähnten Büretten⁵⁾ sowie weiterer drei aus demselben Glase, die viel spätere Abzüge über den verwendeten Stahlkern darstellen, eine zuverlässige Grundlage bilden für die Vergleichung des Fassungsraumes mit Hilfe von Auswägungen.

Diese Auswägungen wurden nun so vorgenommen, daß jedesmal nach genau $2\frac{1}{2}$ Minuten je 5 ccm in ein Wäageglas mit gut schließendem Glasdeckel abgelassen wurden, ohne die Schliffstelle zu benetzen. Die Gewichte wurden bis auf 1 mg mit einer Analysenwaage festgestellt, und auf diese Weise ergab sich z. B. bei der Quetschhahnbürette Nr. 5, nachdem sie über Nacht in einem sehr geschützt liegenden Zimmer mit Wasser gefüllt gestanden hatte, am anderen Morgen um 6 Uhr die in Tabelle 3 folgende Aufstellung:

Tafel 3.

Auswägung der Bürette Nr. 5 mit Wasser.

Luftwärme vorher 18,0°

Luftwärme nachher 18,3°

Mittel 18,15° als maßgebend angenommen.

Dieser Wärme entspricht nach Küsters Rechentafeln [27.—29. Aufl. (1923), S. 53] ein Umrechnungswert auf 20° Normalwärme von 997,34 g scheinbarem Wassergewicht für 1000 ccm.

Min.	Ablesungen cm	Wassergewichte g	Berichtigte Ablesungen cm	Für 5, 10, 15 usw. cm berichtigte Istgewichte g	Sollgewichte g	Rauminhalte ccm
0	—0,01	—	0,000	—	—	0,000
$2\frac{1}{2}$	5,005	5,013	5,015	4,998	4,987	5,011
5	10,005	10,010	10,015	9,995	9,973	10,022
$7\frac{1}{2}$	14,995	15,001	15,005	14,996	14,960	15,036
10	19,99	19,993	20,00	19,993	19,947	20,046
$12\frac{1}{2}$	25,005	25,003	25,015	24,988	24,934	25,054
15	30,00	29,993	30,01	29,983	29,920	30,063
$17\frac{1}{2}$	35,00	34,998	35,01	34,988	34,907	35,081
20	39,995	39,996	40,005	39,991	39,894	40,097
$22\frac{1}{2}$	44,98	44,983	44,99	44,993	44,880	45,113
25	49,99	49,986	50,00	49,986	49,867	50,119
$27\frac{1}{2}$	54,995	54,997	55,005	54,992	54,854	55,138

Soweit derartige Auswägungen zu verschiedenen Zeiten ausgeführt bzw. wiederholt wurden, hätten zum

⁵⁾ Auf diesen vier Büretten war die Teilung von der Firma C. P. Goertz A.-G. in Berlin-Friedenau in vorbildlich schöner Ausführung hergestellt worden.

Zweck genauer Vergleichung die etwaigen Veränderungen des Luftdruckes und der Luftwärme⁶⁾ beobachtet werden müssen. Eine Berechnung ergibt jedoch, daß die möglichen Abweichungen bei einer Bürette von 55 ccm Fassung zu gering sind, um in Betracht zu kommen. Nimmt man die Grenzen der Luftdrucke zu 740 und 780 mm, das Gewicht von 55 ccm Luft bei 760 mm zu 66 mg an, so kann es mithin zwischen 64,25 und 67,75 mg, also um 3,5 mg schwanken. Wechselt die Luftwärme zwischen 15 und 22°, so beträgt der Unterschied $\frac{1}{273}$ von 66 mg, also 1,7 mg. Die vereinigte Wirkung beider Fehlerquellen erreicht also im ungünstigsten Fall mit 5,2 mg nur die Hälfte der kleinsten möglichen Ablesung an den Büretten. Es versteht sich, daß die wirklichen, durch diese Umstände verursachten Fehler weit unterhalb der genannten Grenze bleiben, da auch in gewissen Fällen, z. B. bei Erhöhung des Luftdruckes und Steigen der Luftwärme, diese beiden Abweichungen sich mehr oder weniger ausgleichen. Ebenso wenig spielt die Längenausdehnung der Teilung eine Rolle, denn sie beträgt für 7° Unterschied nur $7 \times 0,000008 \times 55 \text{ cm} = \text{rund } 0,003 \text{ cm}$ oder 0,03 mm; die kubische Ausdehnung des Glases ist dagegen erheblich und in der Küsterschen Tafel selbstverständlich mit berücksichtigt. Schließlich muß noch erwähnt werden, daß einige Chemiker es für notwendig erklären, luftfreies destilliertes Wasser zum Auswägen zu benutzen. Nach Landolt-Börnsteins Tafeln (3. Aufl., S. 39) beläuft sich der Unterschied gegen lufthaltiges, jedoch bei 15°, nur auf 22×10^{-7} und bei 20° sogar nur auf 4×10^{-7} , so daß er selbst bei der Auswägung eines Literkolbens für 15° nur 0,0022 g ausmachen würde, eine gänzlich belanglose Größe. Es ist kein gutes Anzeichen für die physikalischen Kenntnisse, daß sogar ein hervorragender Nahrungsmittelchemiker diese Haarspalterei vorbrachte. Der verwendete Gewichtsatz wies irgend nennenswerte Fehler nicht auf.

Die Auswägungen aller sieben untersuchten Büretten aus demselben Glase lieferten die gleichen Ergebnisse; somit kann hierdurch als festgestellt gelten, daß die einzelnen Abschnitte genau übereinstimmen und die Büretten unter sich ebenfalls. Diese sieben Rohre stellen den 2., 20., 40., 60., 80., 84. und 85. Abzug über denselben Kern dar. Die beiden letzten waren mit Glashähnen versehen. Übrigens zeigt die Auswägung der anderen, daß man auch mit Quetschhahnverschluß ebenso genau arbeiten kann, wenn man einen nicht zu dünnwandigen und möglichst kurzen Schlauch ansetzt. Zu Ausflußspitzen benutzt man zweckmäßig Glasröhren von geringer Lichtweite (etwa 3 mm), da diese die in ihnen verbleibende Flüssigkeit beim Stehenlassen der Bürette nur sehr langsam verdunsten lassen und somit zu Verstopfungen kaum Anlaß geben. Auch brechen die lang ausgezogenen Spitzen wegen der Dicke des Glases nicht so leicht ab.

Wegen einer bestimmten, unangenehmen Eigenschaft der zu den erwähnten Büretten verwendeten Glassorte wurde für die endgültige Ausführung eine andere gewählt. Die Berichtigungstafel ändert sich dadurch ein wenig, und zwar werden die Zuschläge etwas geringer als oben angegeben. Jedoch halte ich es für zweckmäßig, den Rauminhalt, wie bisher, um eine geringe Kleinigkeit zu groß zu belassen, damit sämtliche Berichtigungen positiv ausfallen, weil bei wechselnden Vorzeichen leicht Versehen begangen werden können.

Arbeitet man mit den Büretten in der Weise, wie es

⁶⁾ Wegen der Änderung der Luftdichte durch die Erwärmung, nicht wegen der Dichte des Wassers, da diese schon durch Benutzung der Küsterschen Tafel berücksichtigt ist.

für die amtlich geeichten vorgeschrieben ist, nämlich mit ununterbrochenem Ablauf (bei voller Öffnung des Hahnes) und Ablesung eine halbe Minute nach dessen Beendigung, so kommen nur geringere Berichtigungen in Betracht, weil unter diesen Umständen der Nachlauf weniger vollständig ist. Jedoch wird es bei chemischen Messungen nur selten, wenn überhaupt, möglich sein, diese Bedingung zu erfüllen, weil die sorgfältige Feststellung des Endpunktes der Umsetzung schon allein etwas mehr Zeit erfordert, und viele Umsetzungen bei genauer Arbeit — und für oberflächliche braucht man keine geeichten Meßrohre — nicht schnell oder vollständig genug verlaufen⁷⁾.

Besser ist es daher, mit der Ablesung des Endpunktes länger zu warten. Von einer Seite ist zwar einmal erklärt worden: „Eine Wartezeit kann der Chemiker nicht gebrauchen“, aber — er wird schon müssen, wenn die Genauigkeit gesteigert werden soll, und auch die chemischen Verhältnisse selbst zwingen ihn, wie schon erwähnt, nicht selten zu größerer Geduld. Für die neuen Büretten ist es mir zweckmäßig erschienen, die Wartezeit nach der verbrauchten Flüssigkeitsmenge abzustufen, um den Nachlauf sich genügend erschöpfen zu lassen und Gleichmäßigkeit zu erreichen, auch wenn die Entnahme von Flüssigkeit mehrfach unterbrochen worden ist und somit „Wulste“ entstanden sind. Am einfachsten paßt man sich den bei der Auswägung der Bürette eingehaltenen Zeitabschnitten an, d. h. man liest nach halb soviel Minuten ab, wie Kubikzentimeter verbraucht worden sind, also bei 10 ccm nach 5 Minuten, bei 20 ccm nach 10 Minuten usw.

Hieraus ergeben sich für die beiden Ablesearten an den nach dem System Küppers-Bruhns hergestellten Präzisionsbüretten die folgenden Regeln:

Tafel 4.

Berichtigungen für die Präzisionsbüretten Küppers-Bruhns (1 cm = 1 ccm Inhalt).

Verbrauchte Menge ccm	Wartezeit nach ununterbrochenem schnellen Ablauf Min.	Berichtigung ccm	Wartezeit vom Beginn der Entnahme an gerechnet Min.	Berichtigung ccm
5	1/2	—	2 1/2	0,01
10	1/2	0,01	5	0,02
15	1/2	—	7 1/2	0,03
20	1/2	0,02	10	0,04
25	1/2	—	12 1/2	0,05
30	1/2	0,03	15	0,06
35	1/2	—	17 1/2	0,07
40	1/2	0,04	20	0,08
45	1/2	—	22 1/2	0,09
50	1/2	0,05	25	0,10
55	1/2	—	27 1/2	0,11

7) Als Schulbeispiel möchte ich die Messung von Chloriden mit Silberlösung und Kaliumchromat nach Fr. Mohr anführen. Hat man z. B. für 10 ccm einer 2%igen Salmiaklösung etwa 37 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung verbraucht, bis die Mischung schwach bräunlich erscheint, so erfordert sie nach starkem Durchschütteln oder Umrühren mit einem Glasstabe und Absetzenlassen des Chlorsilbers noch weiter bis zu 0,25 ccm Silberlösung, ehe die Bräunung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit dauernd bleibt. Offenbar handelt es sich darum, daß kleine Mengen der Chloridlösung von dem flockigen Chlorsilber eingeschlossen sind und erst durch heftiges Bewegen frei gemacht werden. Unterläßt man also letzteres, so wird die Messung erheblich falsch. Es ist in diesem Fall, wie in vielen andern, mithin unmöglich, die Vorschrift für richtige Ablesungen an amtlich geeichten Büretten einzuhalten. Selbst bei den gewöhnlichen Farbumschlägen von Phenolphthalein, Methylorange usw. kann es nur dann gelingen, wenn man die Anzahl

1. Bei Ablesung 1/2 Minute nach dem schnellen Ablassen der ganzen benötigten Flüssigkeitsmenge ist für je 10 ccm ein Zuschlag von 0,01 ccm erforderlich, um die richtige Kubikzentimeterzahl zu erhalten.

2. Bei einer Wartezeit von halb soviel Minuten, wie Kubikzentimeter verbraucht sind, ist für je 5 ccm ein Zuschlag von 0,01 ccm erforderlich.

Charlottenburg-Westend, im Juli 1926.

Nachschrift. Inzwischen ist es der Firma Küppers gelungen, die oben erwähnte unangenehme Eigenschaft der zuerst benutzten Glassorte durch eine besondere Behandlung zu beseitigen, so daß die Rohre aus dieser hergestellt werden können. Die Berichtigungen ändern sich dadurch, wie aus den Tafeln 1 und 2 ersichtlich ist, nur um 0,02 ccm auf 55 ccm (bei 27 Minuten Wartezeit), bzw. um 0,01 ccm auf 50 ccm bei schnellem Ablauf und Ablesung nach einer halben Minute. Ich glaube somit davon absehen zu können, die Tafel 4 deswegen hier noch zu ändern. Selbstverständlich wird jeder Bürette eine gedruckte Berichtigungs-tafel (für ein und dieselbe Glassorte immer dieselbe Tafel) bei der Lieferung beigelegt.

Im September 1926.

Dr. G. Bruhns.

Rundschau.

Der Bau eines neuen Eisenhüttenmännischen Laboratoriums an der Bergakademie in Freiberg

ist vom Sächsischen Landtag genehmigt; gleichzeitig wird der Bau eines neuzeitlichen Aufbereitungslaboratoriums begonnen werden.

Eine Energiewirtschafts-Ausstellung

wird für das Jahr 1927 seitens des Bundesministeriums für Handel und Verkehr, Wien, geplant. Die Ausstellung wird voraussichtlich von Juli bis September dauern und folgende Gruppen umfassen: Bewegte Luft, Schwerkraft (Wasserkräfte), Wärme und Wärmeumwandlung, elektrische Energie, chemische Energie, Lichtenergie.

Auslandsrundschau.

Gründung einer holländischen keramischen Gesellschaft.

Unter dem Namen „Vereeniging tot Bevordering der Vakkennis in de Klei Industrie“ (Vereinigung zur Förderung der Fachkenntnisse in der Tonindustrie) wurde in Holland eine Vereinigung gegründet, deren Zweck es ist, die Erkenntnis von der Notwendigkeit gründlicher Fachkenntnisse in die keramische Industrie hineinzutragen.

Die entschwefelnde Wirkung von Natriumhypochlorit auf die Lösungen organischer Schwefelverbindungen in Naphtha

haben A. E. Wood, A. R. Greene und R. W. Province untersucht mit den folgenden Ergebnissen¹⁾:

Untersucht wurden die Naphthalösungen von Äthylsulfid, n-Butylsulfid, Diphenylsulfid, n-Propylsulfid, Äthylmercaptan, n-Propylmercaptan, Isoamylmercaptan, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Thiophen. Die Ergebnisse zeigen, daß die entschwefelnde Wirkung von dem Typus und dem Molekulargewicht der Schwefelverbindung, von dem Alkalitätsgrad und dem Gehalt der Hypochloritlösung an wirksamem Chlor, von dem Raumverhältnis der Hypochlorit- und der Naphthalösung und von der Zeit sowie der Intensität des Rührens beider Lösungen abhängt. F. M.

der für die Messung erforderlichen Kubikzentimeter vorher schon sehr annähernd kennt, so daß man sich der Grenze bis auf eine Kleinigkeit schnell (d. h. mit ununterbrochenem Ablauf aus der Bürette) zu nahen vermag; sonst ist man gezwungen, die Messung zu wiederholen.

¹⁾ Ind. and Eng. Chem. August 1926.