

Flüssigkeiten. Die Berechnungen geschahen nach der Formel:

$$[D] = \frac{D}{n \cdot z},$$

worin D die beobachtete Doppelbrechung, n die Umdrehungszahl des inneren Zylinders, z die Zähigkeit der Flüssigkeit bedeuten. Der Wert für [D] war zwar nicht immer konstant, jedoch wurden für einheitliche, amorphe Öle deutliche Beziehungen zu der Gestalt der Moleküle gefunden. Die Anordnung der Moleküle durch die mechanische Beeinflussung erfolgt anscheinend in dem Sinne, daß die Moleküle sich parallel zur Zug- und senkrecht zur Druckrichtung anordnen wollen. Diese Anordnung würde um so leichter erreicht werden, je mehr das Molekül Stäbchenform annimmt. Dementsprechend ergaben die Versuche, daß die lineare Gestalt der Moleküle oder der Molekülbestandteile die Anisotropie der amorphen Öle begünstigt, und daß sämtliche erzwungen anisotropen Öle positiv doppelbrechend sind in bezug auf die Zugrichtung, d. h. sie zeigen normale Doppelbrechung oder Stäbchendoppelbrechung. — Aus den Kurven der 1. und 2. Schmelzpunkte der Fettsäureester des p-Anisolazophenols und des p-Phenetolazophenols (vgl. Original) ist zu entnehmen, daß die unverzweigten, aliphatischen Kohlenstoffketten in ihrer bevorzugten Richtung beweglich linear und zickzackförmig, nicht kreisförmig oder spiralförmig gebaut sind. Die Untersuchung der Derivate von paraverknüpften Benzolkernen zeigt eine Steigerung des kristallin-flüssigen Zustandes mit der Zahl der Phenylkerne, jedoch ohne Oszillation, woraus zu schließen ist, daß die Valenzrichtungen der p-Stellung in einer Linie und in der Ebene des Benzolkernes liegen. Über die röntgenographische Untersuchung von Flüssigkeiten und die aus den Spektrogrammen für die Form und Gruppierung der Moleküle im flüssigen Zustand zu ziehenden Folgerungen hat kürzlich J. R. Katz<sup>46)</sup> in dieser Zeitschrift berichtet. In dasselbe Gebiet fallen die Untersuchungen von G. W. Stewart, R. M. Morrow<sup>47)</sup> und P. Krishnamurti<sup>48)</sup>. O. Stelling<sup>49)</sup> untersucht die K-Röntgenabsorptionsspektren einer Reihe von organischen Verbindungen der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure und findet, daß in allen diesen Verbindungen O, C, N, S, Cl oder H direkt an fünfwerti-

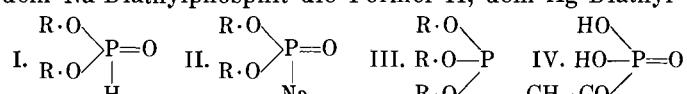
<sup>46)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 329; Chem. Ztbl. 28, I, 216.

<sup>47)</sup> Physical Rev. 30, 232; Chem. Ztbl. 27, II, 2437.

<sup>48)</sup> Indian Journ. Physics 2, 485, 501; Chem. Ztbl. 28, II, 2098.

<sup>49)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 117, 161, 175, 194; Chem. Ztbl. 26, I, 833.

gen Phosphor gebunden sind. Aus der Lage der Absorptionskante ist zu schließen, daß phosphorige Säure, ihre Salze und Diester die Konstitution I besitzen, während dem Na-Diäthylphosphit die Formel II, dem Ag-Diäthyl-



phosphit die Formel III und der monoacetylphosphorigen Säure die Formel IV zukommt. F. Eisenlohr<sup>50)</sup> bestimmt den molekularen Brechungskoeffizienten von Verbindungen der Cyclopantan- und Cyclohexanreihe mit besonderer Berücksichtigung der dabei auftretenden cis-trans-Isomeren und des Einflusses der Substituenten  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  usw. Besonderer Untersuchung werden die Verhältnisse der E-Werte (Überschußwerte der gefundenen Zahlengrößen für den Ausdruck  $M \cdot n_D^{20}$  gegenüber den durch Summation errechneten) unterzogen, und die Änderung der E-Werte bei der Substitution und ihre Beziehungen bei o, m, p, cis-trans, vicinaler, symmetrischer und asymmetrischer Isomerie ermittelt. — G. Scheibe<sup>51)</sup> berichtet über die Veränderlichkeit von Absorptionsspektren in Lösungen. Symmetrisch gebaute Moleküle werden im allgemeinen durch Lösungsmittel in ihrem Absorptionsspektrum nicht beeinflußt. Durch Einbau der Carbonylgruppe in Benzol werden dessen Banden verschieblich. Bei der Ähnlichkeit der Spektren von Benzol und Hexamethylbenzol ist festzustellen, daß weder Band I und noch Band II des Benzols den C-H-Bindungen angehören. Die Ähnlichkeit des Chinonspektrums mit dem Benzolspektrum ist merkwürdig groß. Die Untersuchung von Benzolderivaten lehrt, 1. daß die Gruppen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{CN}$  die Bande I des Benzols nach langen Wellen, 2. daß die Gruppen  $\text{CH}_2\text{-COOR}$  und  $\text{NH}_2$  nach kurzen Wellen verschieblich machen, von denen Gruppe I Substituenten enthält, die vorwiegend in m-Stellung lenken, während die Substituenten der Gruppe II vorwiegend in o- und p-Stellung dirigieren. Die in der Arbeit entwickelte Vorstellung über die Ursache der Bandenverschiebung läßt ersehen, daß eine erhebliche Verschiebung der Bande nur beim Vorhandensein von zwischenmolekularen Kräften zwischen Chromophor und Lösungsmittelmolekülen eintreten kann.

<sup>50)</sup> Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem., Serie B, 18, Nr. 9, S. 1; Chem. Ztbl. 26, I, 73.

<sup>51)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2617; 60, 1406; Chem. Ztbl. 27, I, 980; 27, II, 1002. (Fortsetzung folgt.)

### Analytisch-technische Untersuchungen.

## Über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten.

Von Prof. Dr. JOSEF LINDNER und Dr. FRITZ HASLWANTER, Innsbruck.

(Eingeg. 23. April 1929.)

Wie jedes auf Ausguß geeichte Meßgerät soll auch die Bürette das Volumen der ausgetretenen Flüssigkeit, also das Volumen der aufgenommenen Flüssigkeit vermindert um den zurückgebliebenen Benetzungsrest anzeigen. Richtige und mit der Eichung übereinstimmende Messungen setzen daher eine bestimmte und stets gleiche Menge der benetzenden Flüssigkeit voraus. Unter den Faktoren, die die Menge der Benetzungsflüssigkeit bestimmen und dadurch für die Exaktheit der Maßanalyse allgemeine Bedeutung gewinnen, steht die Dauer der Entleerung, die „Ablaufzeit“ und das Zeitintervall zwischen Entleerung und Ablesung, die „Nachlaufzeit“ oder „Wartezeit“ im Vordergrund. Der Benetzungsreststand ist um so geringer, je langsamer entleert wurde; nach der Entleerung setzt der „Nachlauf“

ein, der in einem allmäßlichen Nachsickern, also wieder in einer Verminderung, der benetzenden Flüssigkeit besteht. Lange Ablaufzeiten sind bemerkenswerter Weise für die Verminderung des Benetzungsreststandes wirksamer als gleich lange Nachlaufzeiten.

Zur Erzielung genauer und übereinstimmender Messungen ist demnach die Einhaltung und Normierung bestimmter Ablauf- und Nachlaufzeiten erforderlich. Übereinstimmung wird ferner um so besser zu erreichen sein, je längere Nachlauf- und besonders Ablaufzeiten festgestellt wurden, weil infolge Verminderung der gesamten Benetzung auch die noch möglichen Schwankungen eine Einschränkung erfahren und Ungenauigkeiten in der Einhaltung gleicher Zeiten um so mehr an Bedeutung verlieren müssen. Der Einführung

sehr langer Ablauf- und Nachlaufzeiten steht jedoch entgegen, daß ein wesentlicher Vorteil der Maßanalyse gerade in der Zeit- und Arbeitsökonomie gelegen ist. Für die praktische Handhabung ist daher eine zweckmäßige Abwägung der widersprechenden Momente erforderlich.

Diese kurz zusammengefaßten Tatsachen und Gesichtspunkte haben bereits den Gegenstand eingehender Erörterungen von J. Wagner<sup>1)</sup>, W. Schloesser<sup>2)</sup>, N. Schoorl<sup>3)</sup> und anderen über die Handhabung und Eichung der Büretten gebildet, und kurze Angaben über Nachlauf- und Ablaufzeiten sind auch in den meisten Lehr- und Handbüchern über Maßanalyse zu finden, eine eingehendere Untersuchung über die gesamte Auswirkung des Nachlaufes bei verschiedenen Ablaufzeiten ist aber unseres Wissens bisher nicht durchgeführt worden. Eine längere Beschäftigung mit maßanalytischen Aufgaben<sup>4)</sup> hat unsere Aufmerksamkeit auf die vorliegende Frage gelenkt und ließ insbesonders vermuten, daß die Nachlaufwirkungen bei langdauernden Analysen viel mehr ins Gewicht fallen, als bisher auch von fachmännischer Seite angenommen wurde. Die Bedeutung unserer Ergebnisse für die Maßanalyse dürfte die Veröffentlichung an dieser Stelle rechtfertigen.

Die Untersuchungen wurden mit einer 50- und mit einer 10-cm<sup>3</sup>-Bürette vorgenommen, mit beiden für den Fall der vollständigen Entleerung von der obersten bis zur untersten Marke. Die Entleerung wurde in allen Fällen bei vollständig geöffnetem Hahn bewirkt; zur Regelung der Ablaufzeit wurden besondere Auslaufspritzen verwendet, die auf die gewünschten Ablaufzeiten geeicht waren und mit Schlauchstücken an die weiteren Ausflußöffnungen der Büretten angesetzt wurden. Die Versuche entsprechen also dem Vorgang, der von J. Wagner<sup>5)</sup> auch für die praktische Titration empfohlen wurde: Einhaltung gleicher Ablaufzeiten bei der Eichung der Büretten und beim praktischen Gebrauch durch Verwendung geeichter Bürettenspitzen.

Um einen möglichst engen Anschluß an die praktische Verwendung der Büretten zu erzielen und den Nachlauf möglichst frei von Nebenerscheinungen zu verfolgen, schien uns die unmittelbare Beobachtung des emporrückenden Meniskus mit einem Kathetometer der beste Weg. Das Instrument wurde uns vom physikalischen Institut der Universität zur Verfügung gestellt, und wir möchten Herrn Prof. L e r c h für dieses Entgegenkommen sowie auch Herrn Dr. Tagger für die freundliche Hilfe bei der Adaptierung unseren besten Dank aussprechen.

Das Ablesemikroskop des Kathetometers zeigte 100fache Vergrößerung. Zur Höheneinstellung diente eine Mikrometerzschraube mit 0,5 mm Ganghöhe und mit 100teiliger Ablese-

<sup>1)</sup> Maßanalyt. Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898; Ztschr. physikal. Chem. 28, 191 [1899] u. Ztschr. angew. Chem. 1904, 33.

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1903, 953, 977 u. 1004; Chem.-Ztg. 1904, I, 4, u. Ztschr. analyt. Chem. 46, 392 [1907].

<sup>3)</sup> Pharmac. Weekbl. 1904 (nach Sonderabdruck). Nicht zugänglich waren uns zwei Arbeiten (G ö c k e l u. S ch l o e s s e r) in der Ztschr. f. chem. Apparatenkunde.

<sup>4)</sup> J. Lindner, Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2025 [1922] u. Ztschr. analyt. Chem. 66, 305 [1925], s. bes. S. 366. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Fällung als Bariumcarbonat und Titration des Laugenüberschusses, Ztschr. analyt. Chem. 72, 135 [1927]. Lindner u. Fr. Herneier, Maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten, Ztschr. angew. Chem. 40, 462 [1927] u. Ztschr. analyt. Chem. 74, 52 [1928].

<sup>5)</sup> Habilitationsschrift, S. 33.

trommel. Es konnten daher Höhenunterschiede von 0,005 mm unmittelbar abgelesen werden. Zur Aufstellung wurde der Fuß des Instrumentes auf einem Holzklotz festgeschraubt und letzterer mit Schraubenzwingen auf der Tischplatte befestigt. Die Bürette wurde in geeignetem Abstand mit zwei Röhrenhaltern an einem Stativ unter Verwendung eines Senkleies genau senkrecht eingespannt. Um ferner für die Höheneinstellung einen möglichst scharfen Fixierungspunkt im Meniskus selbst zu besitzen, wählten wir für die Ablesungen den bekannten schwarz-weißen Hintergrund. Die Verwendbarkeit dieses Behelfes setzte eine vollkommen gleichmäßige Höheneinstellung der Grenzlinie von Schwarz und Weiß zum Meniskus voraus. Hierzu wurde auf den Tubus des Ablesefernrohres eine festsitzende Hülse aufgesetzt, die mittels eines steifen Metallarmes den hinter der Bürette befindlichen schwarz-weißen Karton trug. Die Grenzlinie wurde auf diese Weise gemeinsam mit dem Ablesemikroskop verschoben.

Zur Reinigung der Büretten, worauf größtes Gewicht zu legen war, diente die bekannte, radikal wirkende Schwefelchromsäuremischung. Nach dem Füllen der Büretten und Einstellung auf die Nullmarke wurde die obere freie Innenwand bis nahe an den Meniskus mit Filtrierpapier getrocknet, darauf die obere Öffnung mit einer weiten Röhre verbunden, die eine Rolle von feuchtem Filtrierpapier enthielt. Dadurch sollte einer Störung der Beobachtungen durch Verdunstung vorbeugeht werden. Die Flüssigkeit wurde stets in einem Zug bis zur Endmarke ablaufen gelassen, worauf die Einstellung des Ablesemikroskops und die erste Ablesung erfolgte.

Die Beobachtungen wurden vorwiegend mit reinem Wasser vorgenommen. Da sich bei 0,5-normaler Natronlauge nur geringe Unterschiede zeigten und Temperaturschwankungen in einem Bereich, wie er praktisch in Frage kommt, keinen deutlichen Einfluß erkennen ließen, dürften die Ergebnisse auf 0,1-normale Titrierflüssigkeiten allgemein übertragbar sein.

Die Skalenlänge der 50-cm<sup>3</sup>-Bürette war 568 mm, jene der 10-cm<sup>3</sup>-Bürette 453 mm. Einem Nachlauf von 1 mm<sup>3</sup> Flüssigkeit entsprach demnach im ersten Rohr eine Höhendifferenz von 0,01136 mm, im zweiten eine solche von 0,0453 mm. Alle Höhenmessungen sind im folgenden auf mm<sup>3</sup> nachgelaufener Flüssigkeit umgerechnet.

Die Tabellen 1 und 2 geben die Nachlaufmengen (in mm<sup>3</sup>) in ihrer Abhängigkeit von der Ablaufzeit und Nachlaufzeit wieder. Die Nachlaufzeiten sind hier vom Beginn und nicht vom Ende des Ablaufes an gerechnet, sie bringen also, in die Praxis übertragen, den gesamten Zeitaufwand für die Titration zum Ausdruck. Die eingetragenen Werte 0 und 0,0 geben an, daß bis zu den zugehörigen Nachlaufzeiten die Meniskuseinstellung vollkommen konstant blieb. Bei den kürzesten Ablaufzeiten von 18" und 20" fällt die Zwischenzeit von weiteren 12" bzw. 10" bis zur ersten Ablesung ungefähr mit der für die Einstellung des Mikroskops und die Ablesung erforderlichen Zeit zusammen, die Zahlenreihe läßt aber erkennen, daß der Nachlauf auch hier nicht sofort nach dem Ablauf einsetzt.

Die Werte unter Ablaufzeit 18" in Tabelle I sind Mittelwerte von fünf Messungsreihen, aus denen sich die Reproduzierbarkeit der Messungen ergeben sollte. Bei aufeinanderfolgenden Versuchen wurde Übereinstimmung bis auf wenige mm<sup>3</sup> erzielt, eine Wiederholung, die zum Schluß der ganzen Untersuchung unter Verwendung der gleichen geeichten Auslaufspritze zur Kontrolle vorgenommen wurde, ergab aber im Gesamtlauf eine Abweichung von 23 mm<sup>3</sup>, 316 gegen 339 mm<sup>3</sup>. Die Versuche sind, zumal gegen Verunreinigungen der Glaswand, sehr empfindlich und die Aufstellung von Korrektionstabellen für die praktische Verwendung dürfte schon aus diesem Grunde Schwierigkeiten begegnen.

Zur Ausschaltung kleiner Unregelmäßigkeiten wurden die experimentell gefundenen Werte durch zweifache graphische Darstellung berichtet, indem sowohl die Änderung des Nachlaufes mit der Nachlaufzeit als auch die Änderung des Nach-

laufes in gleichen Zeitabschnitten, aber bei Versuchen mit verschiedenen Ablaufzeiten, in Kurven zum Ausdruck gebracht wurde. Die größten Korrekturen betragen in Tabelle I in zwei Fällen (\*\*) 3 mm<sup>3</sup>, in sieben Fällen (\*) 2 mm<sup>3</sup>, in Tabelle II in drei Fällen (\*) ungefähr 1 mm<sup>3</sup>.

Als Ergänzung zu den Nachlaufmessungen war noch die Bestimmung der restlichen Benetzung der Bürettenwand nach

Tabelle I.  
Nachlauf in mm<sup>3</sup> in der 50-cm<sup>3</sup>-Bürette.

Temp.	16° - 18°		16°	17°	18°	18°	19°	18°	18°	19°	19°
	Ablaufzeiten										
	18"	40"	1'	2'	4'	6'	8'	10'	14'	31'	
30"	0										
1'	7	0									
1' 30"	41	0									
2'	78	1									
2' 30"	107*	3	1								
3'	130*	7	3								
4'	161	22	12								
5'	182	40	24	0							
10'	235	94	53	6	0						
15'	260	119	70	19	3	12° 0	13° 0	16° 0	0		
20'	273	132	81	31	8	4*	1				
30'	289	148*	93	42	20	8	3	2	0?		
45'	303	162*	104	52	29	15	7**	4	1		
1h	311	170	112*	58	35	23	13	7	5	0	
1h 30'	322	181	123	68	44	31	21	12	0?		
2h	329	188	130*	75**	51	37	26	18	1		
2h 30'	333	192	134	79	55	41	30	22			
3h	336	195	137	82	58	44	33	25			
3h 30'	338	197	139	84	60	46	35	27			
4h	339	198	140	85	61	47	36	28	24	10	
4h, beob.	(339)	(201)	(142)	(83)	(64)	(47)	(35)	(28)	(24)	(10)	

Tabelle II.  
Nachlauf in mm<sup>3</sup> in der 10-cm<sup>3</sup>-Bürette.

Temp.	22°		20°	22°	22°	21°	23°	23°	24°	24°
	Ablaufzeiten									
	20''	40''	1'	2'	4'	6'	10'	14'	34'	
30"	0,0									
1'	1,1	0,0								
1' 30"	3,7	0,2	0,0							
2'	10,2	1,1	0,0?							
2' 30"	16,8	3,4	0,1							
3'	22,6	5,5	0,3	0,0						
5'	38,7	11,9	1,9	0,2						
10'	54,9	25,5*	8,7	2,2	0,0	13° 0,0				
15'	61,9	32,2	15,3	5,5	0,2		17° 0,0	0,0		
20'	66,5	36,6	19,7	8,8	0,7	0,2				
30'	71,2	41,2	24,2	13,3	2,3	0,8	0,3	0,2		
45'	75,4	45,2*	28,8	17,1	5,0	2,7	1,2	0,9		
1h	78,0	47,6	30,7	19,4	7,1	4,3	2,6	2,1	0,0	
1h 30'	80,6*	50,2	33,3	22,0	9,7	6,4	4,4	3,8	0,2	
2h	82,5	52,1	35,2	23,9	11,5	8,3	5,7	5,0	1,1	
2h 30'	83,9	53,5	36,6	25,4	13,0	9,8	6,5	5,6	2,1	
3h	84,8	54,5	37,5	26,3	13,9	10,7	7,1	6,0	2,5	
3h 30'	85,3	55,0	38,0	26,8	14,4	11,2	7,3	6,2	2,7	
4h	85,5	55,2	38,2	27,0	14,6	11,4	7,4	6,3	2,8	
4h, beob.	(87,9)	(54,0)	(38,0)	(27,5)	(15,0)	(11,8)	(7,2)	(6,2)	(2,7)	

vier Stunden Nachlaufzeit von Interesse. Eine beiderseits offene Röhre von der Größe der 50 cm<sup>3</sup>-Bürette wurde mit zwei Marken versehen, die ein Volumen von 50 cm<sup>3</sup> abgrenzen. Die untere Öffnung der senkrecht gestellten Röhre wurde mit einer Ablaufvorrichtung versehen, darauf Wasser mit verschiedener Ablaufgeschwindigkeit von der oberen bis zur unteren Marke entleert und eine vierstündige Nachlaufzeit abgewartet. Schließlich wurde der untere Teil der Röhre nach vollständiger Entleerung und nach Entfernung des Verschlusses

mit Filtrierpapier bis zum Endstand des Meniskus getrocknet und der Benetzungsrückstand im Abschnitt zwischen den Marken wie bei einer Verbrennungsrohre in ein Absorptionsröhren mit Calciumchlorid übergeführt. Die gefundenen Feuchtigkeitsmengen lagen zwischen 10 und 20 mg, im Mittel bei 15 mg<sup>6</sup>). Die Schwankungen sind auch bei gleicher Ablaufzeit beträchtlich, verschiedene Ablaufzeiten lassen, wie nach den Tabellen schon zu erwarten war, nach den vier Stunden keinen Einfluß mehr erkennen. Dagegen scheinen Benetzung und damit auch Nachlauf bei feinerer Prüfung trotz der gegenteiligen Meinung J. Wagners<sup>7)</sup> eine gewisse Abhängigkeit von der Art der Reinigung der Büretten aufzuweisen, die durch die mehr oder weniger vollkommene Reinigung, vielleicht auch Anäzung der Glaswand bedingt sein mag, praktisch aber wohl als belanglos gelten kann.

In Tabelle III sind, in gekürzter Form, einige Nachlaufwerte von Wasser und von 0,5-normaler Natronlauge gegenübergestellt. Die Unterschiede sind gering. Es zeigt sich anfangs

Tabelle III.  
Nachlauf von Wasser und  $\text{NaOH}$  in mm<sup>3</sup> in der 50-cm<sup>3</sup>-Bürette.

Temperatur	H <sub>2</sub> O	NaOH	H <sub>2</sub> O	NaOH
	17°	18°	18°	19°
Ablaufzeiten				
Nachlaufzeiten	2'		10'	
5'	0	0		
6'	1	1		
10'	6	4		
15'	19	16	0	0
20'	31	30	0?	1
30'	42	49	2	3
1h	58	71	7	21
2h	75	82	18	29
4h	85	90	28	31

ein etwas stärkerer Benetzungsrückstand bei der Lauge (in Übereinstimmung mit Schloesser und Grimm<sup>8)</sup>), als Folge davon vorübergehend stärkerer Nachlauf, schließlich teilweise Ausgleich in der gesamten Nachlaufmenge.

Nachlaufbestimmungen mit Wasser bei Temperaturen von rund 8, 17 und 28° und mit verschiedenen Ablaufzeiten lieferten keine hinreichend eindeutigen Anhaltspunkte für den Temperatureinfluß. Bei kurzer Ablaufdauer war eine hinreichende Übereinstimmung mit den Versuchen von Schloesser<sup>9)</sup> vorhanden, bei größerer Dauer wurden die Unterschiede unbestimmt. Der Auslegung Schloessers: „Da die innere Reibung des Wassers mit steigender Temperatur abnimmt, so muß der Benetzungsrückstand mit steigender Temperatur geringer werden“, ist jedenfalls entgegenzuhalten, daß die geringere Reibung des Wassers bei höherer Temperatur, die Verwendung der gleichen geeichten Ablaufspitze vorausgesetzt, vor allem eine kürzere Ablaufdauer bewirken wird, die an sich eine Vermehrung des anfänglichen Benetzungsrückstandes und somit eine mehr oder weniger weitgehende Kompensation der von Schloesser angenommenen Wirkung zur Folge haben muß. Die gleiche Kompensation tritt offenbar auch im Versuch mit  $\text{NaOH}$  in Erscheinung. Auf eine genauere Verfolgung dieser Fragen wurde verzichtet.

Zwei Tatsachen treten bei Betrachtung der Tabellen 1 und 2 augenfällig hervor: Die bekannte, aber noch nicht näher untersuchte Erscheinung, daß größere Ablaufzeiten eine außerordentlich weitgehende Verminderung der auf der Glasfläche zurückbleibenden Benetzung und dadurch auch des folgenden Nachlaufes im Gefolge haben, zweitens die

<sup>6)</sup> W. Schloesser, s. Ztschr. analyt. Chem. 46, 410 [1907], gibt für den dauernden Benetzungsrückstand einer 50-cm<sup>3</sup>-Bürette den bedeutend höheren Wert von 45 mm<sup>3</sup> an.

<sup>7)</sup> Habilitationsschrift, S. 12. <sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1906, II, 1072.

<sup>9)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 46, 413 [1907].

auffällige Erscheinung, daß der Nachlauf an sich nach der Entnahme der Titrierflüssigkeit nicht sofort einsetzt und daß der Beginn des Nachlaufes um so weiter hinausrückt, je länger der Ablauf währte. Dieser Umstand kann bei kurzer Beobachtung einen vollständigen Entfall des Nachlaufes vortäuschen und hat wesentlich zu den irrgigen Auffassungen in der Frage beigetragen. Tabelle 4 gibt für die verschiedenen Ablaufzeiten den experimentell festgestellten Beginn des Nachlaufes an, die Zeiten von der Beendigung des Ablaufes an gerechnet.

Tabelle IV.  
Beginn des Nachlaufes bei verschiedenen Ablaufzeiten.

Ablaufzeit	18-20"	40"	1'	2'	4'	6'	8'	10'	14'	30-34
Nachlaufbeginn 50 cm <sup>3</sup>	<30"	1' 20"	1' 30"	ea. 7'	10'	<14'	12'	20'	30'	1h 30'
Nachlaufbeginn 10 cm <sup>3</sup>	<30"	50"	1' 30'	3'	11'	14'	<20'	(16'?)	1h	

Eine weitläufige theoretische Begründung beider Erscheinungen soll vermieden und lediglich der empirisch feststellbare Grund für die eigenartige Verzögerung erwähnt werden. Dieser liegt darin, daß der Nachlauf nicht durch ein gleichmäßiges Nachsinken der auf der zylindrischen Fläche verteilten Flüssigkeit zu stande kommt, sondern durch ein Absickern vom obersten Rande des Belages an, indem hier scheinbar das Fehlen einer Gegenwirkung zur Geltung kommt. Die Erscheinung wird dadurch gefördert, aber kaum ursächlich veranlaßt, daß die Entleerung im oberen Teil der Bürette wegen des höheren hydrostatischen Druckes rascher vor sich geht und eine stärkere Benetzung zurückläßt, wie schon von W. Schloesser<sup>10)</sup> festgestellt wurde.

Die angegebene Auffassung ließ sich durch einen einfachen Versuch erweisen. Eine gut gereinigte 50-cm<sup>3</sup>-Bürette, die sich bei vollständig geöffnetem Hahn in 1' entleerte, wurde mit einer ungefähr 0,1-normalen, mit viel Phenolphthalein dunkelrot gefärbten Lauge gefüllt, bei ganz geöffnetem Hahn ablaufen gelassen und gegen weißen Hintergrund betrachtet. Schon während des Ablaufens zeigt sich im oberen entleerten Teil eine verschwommene stärker rote Zone, die 15" nach Beginn der Entleerung etwa zwischen 3 und 10 cm<sup>3</sup> liegt und, mit der Anreicherung der Flüssigkeit allmählich breiter werdend, langsam nach unten sinkt. Der untere Teil der Zone erreicht den Meniskus bei der Endmarke nach 3½ bis 4', worauf auch nach Angabe der Tabelle I in der folgenden fünften Minute der relativ stärkste Nachlauf, 24 mm<sup>3</sup> in 1', einsetzt. Es ist ohne weiteres klar, daß sich die Erscheinung um so langsamer abspielen muß, je geringer die Benetzung ist, daß somit die Verzögerung des Nachlaufes eine unmittelbare Folge der verminderten Benetzung darstellt.

Als Nutzanwendung lassen sich aus den angeführten Beobachtungen mehrere wichtige Folgerungen ziehen.

Die größten Schwankungen in den Volummessungen, die durch Vernachlässigung der Wandbenetzung unterlaufen können, geringste Ablaufzeiten von 20" und die obigen Dimensionen der Büretten vorausgesetzt, belaufen sich bei 50-cm<sup>3</sup>-Büretten auf 340 mm<sup>3</sup> oder 0,68%, bei 10-cm<sup>3</sup>-Büretten auf rund 85 mm<sup>3</sup> oder 0,85%. Dabei ist zu beachten, daß bei unachtsamer Entleerung für die kleinere Bürette tatsächlich kleinere Ablaufzeiten als für die größere und auch Zeiten unter 20" in Frage kommen können. Der Fehler kann dann auch 1% übersteigen.

Die Tabellen zeigen weiter: Je geringer die Gesamtbenetzung ist, um so geringer ist auch die Nachlaufwirkung, auf gleiche

Zeiten bezogen; man kann bei gleich genauer Einhaltung der Zeiten um so bessere Übereinstimmung erzielen. Darauf ist schon von Schloesser<sup>11)</sup> klar hingewiesen worden. Um den erstrebten Zweck zu erreichen, sind lange Ablaufzeiten viel wirksamer als gleich lange Wartezeiten bei kurzer Ablaufdauer. Auch diese Tatsache findet in den Abhandlungen von J. Wagner<sup>12)</sup>, von W. Schlosser<sup>13)</sup> und N. Schoorl<sup>14)</sup> Beachtung, aber das Ausmaß des noch folgenden Nachlaufes ist, obwohl in sehr verschiedenem Umfange, allgemein unterschätzt worden. Handelt es sich um die Festlegung der geeigneten Warte- oder Ablaufzeit, wie es in den Erörterungen der drei Autoren der Fall ist, so sollte auch der Umstand berücksichtigt werden, daß sich dafür wohl eine bestimmte Mindestzeit festlegen läßt, Überschreitungen dieser Norm aber durch die Eigenart der Analyse bedingt sein können.

Als geeignetes und bedeutsames Beispiel sei die Titerstellung zwischen n/10-Oxalsäure und Natronlauge nach Treadwell (11. Aufl., S. 479) angeführt. Die Operation besteht in wiederholtem, vorsichtigem Titrieren bis zur Entfärbung, wiederholtem Erhitzen und Abkühlen, schließlich Eindampfen auf dem Wasserbad, und wird, wofür eine Angabe natürlich gar nicht vorliegt, sicher ein paar Stunden in Anspruch nehmen. Die n/10-Oxalsäure wird zur Zeit der Ablesung praktisch gemäß den Endwerten der Tabelle I nachgelaufen sein, unabhängig von der ursprünglichen Ablaufdauer. Werden bei folgenden Analysen gewisse Mindestzeiten vorschriftsmäßig eingehalten, so können die gegenüber der Titerstellung noch ausstehenden Nachlaufmengen aus den Tabellen I und II entnommen werden, die sich in der einen oder andern Richtung als Fehler geltend machen müssen. Nimmt man nach J. Wagner<sup>15)</sup> eine Ablaufzeit von 40 bis 45" ohne Wartezeit (Fall I) als ausreichend an, oder nach W. Schloesser<sup>16)</sup> (zugleich in ungefährer Anlehnung an die Vorschriften der Normaleichungskommission) für die 50-cm<sup>3</sup>-Bürette 60", für die 10-cm<sup>3</sup>-Bürette 40" Ablaufzeit mit 1' Wartezeit (Fall II), oder nach N. Schoorl<sup>17)</sup> auf je 10 cm<sup>3</sup> einer 50-cm<sup>3</sup>-Bürette 1' Ablaufzeit ohne Wartezeit (Fall III), so ergeben sich in abgerundeten Werten die in Tabelle V zusammengestellten Analysenfehler.

Tabelle V.  
Größte Analysenfehler in mm<sup>3</sup> und Prozenten für die Fälle I bis III.

Bürette	50 cm <sup>3</sup>		10 cm <sup>3</sup>	
	Fehler in	mm <sup>3</sup>	%	mm <sup>3</sup>
Fall I . . . . .	200	0,40	55	0,55
Fall II . . . . .	140	0,30	50	0,50
Fall III . . . . .	55	0,10	(40)	(0,40)

Die Tabellen VI und VII geben eine Übersicht über die Titrierfehler in Prozenten, die unterlaufen müssen, wenn z. B. bei der Einstellung des Titers die dem durchschnittlichen Vorgang etwa am nächsten kommenden Zeiten des Falles II, Ablaufzeit 60" bzw. 40", Wartezeit etwa 1', bei den folgenden Analysen die verschiedenen Ablaufzeiten der Tabellen eingehalten wurden, und wenn die Dauer der Analysen von Beginn der Entleerung bis zur Ablesung die in den Tabellen links angeführten Zeiten umfaßt. Das Zutreffen der Werte setzt

<sup>11)</sup> Z. B. Ztschr. angew. Chem. 1903, 1005.

<sup>12)</sup> Habilitationsschrift, S. 34.

<sup>13)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 46, 410 [1907]; Ztschr. angew. Chem. 1903, 989 u. 1004.

<sup>14)</sup> l. c. <sup>15)</sup> l. c.

<sup>16)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 46, 411 [1907]; Chem.-Ztg. 1904, I, 6.

<sup>17)</sup> l. c. Ferner Kolthoff, Die Maßanalyse, II. T., S. 13, Berlin 1928.

ferner selbstverständlich fast vollständige Ausnützung des Büretteninhaltes und Büretten von ähnlichen Dimensionen wie die obigen voraus.

Tabelle VI.

Titrierfehler in Prozenten bei Änderung der Ablauf- und Analysendauer. 50-cm<sup>3</sup>-Bürette.

Analysen-dauer	Ablaufzeiten						
	18''	40''	1'	2'	4'	6'	10'
2'	+0,24	+0,11	<b>0,00</b>	-0,11	—	—	—
5'	+0,03	+0,04	-0,05	-0,11	-0,16	—	—
10'	-0,07	-0,07	-0,11	-0,12	-0,16	-0,19	-0,22
30'	-0,18	-0,18	-0,19	-0,19	-0,20	-0,20	-0,23
1h	-0,22	-0,22	-0,22	-0,23	-0,23	-0,23	-0,24
2h	-0,26	-0,26	-0,26	-0,26	-0,26	-0,26	-0,26
3-4h	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28

Tabelle VII.

Titrierfehler in Prozenten bei Änderung der Ablauf- und Analysendauer. 10-cm<sup>3</sup>-Bürette.

Analysen-dauer	Ablaufzeiten						
	20''	40''	1'	2'	4'	6'	10'
2'	+0,20	<b>-0,01</b>	-0,17	-0,28	—	—	—
5'	-0,05	-0,12	-0,19	-0,28	-0,41	—	—
10'	-0,24	-0,25	-0,26	-0,30	-0,41	-0,44	-0,48
30'	-0,41	-0,41	-0,41	-0,42	-0,43	-0,45	-0,48
1h	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,50
2h	-0,52	-0,52	-0,52	-0,52	-0,52	-0,52	-0,53
3-4h	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55

Obgleich diese Werte ihrer Ableitung nach als Maximalwerte der Abweichungen zu betrachten sind, wird man die Größenordnung doch überraschend finden. Das wesentlich Neue liegt in der weitgehenden Wirkung, die durch starke Überschreitung der für gewöhnlich als hinreichend betrachteten Ablauf- und Nachlaufzeiten noch hervorgerufen wird. Die Fehler, die damit unterlaufen, werden auch in nicht extremen Fällen die höchsten zulässigen Fehler in der Teilung und in der Ablesung, desgleichen auch die Fehler, die man bei Temperaturkorrekturen noch berücksichtigt, leicht um ein Mehrfaches übertreffen. Wichtig ist weiter die starke Zunahme der Nachlaufwirkungen bei kleineren (engeren) Büretten. Tatsächlich waren es hauptsächlich die bei 10-cm<sup>3</sup>-Büretten beobachteten Unregelmäßigkeiten, die zur näheren Untersuchung der Frage führten.

### Bemerkung zu der Arbeit von Dr. K. Werner und Dr. H. Engelmann „Über einige Eigenschaften von acetonlöslicher Acetylcellulose“.

H. E. Fierz-David.

V. E. Yarsley hat in seiner Arbeit über die Herstellung und physikalischen Eigenschaften der Celluloseacetate (Springer 1927) eine ganze Anzahl der von Werner und Engelmann veröffentlichten Tatsachen mitgeteilt. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, möchte ich darauf hinweisen, daß die von Yarsley angegebene Acetylbestimmungsmethode sowie die von ihm beschriebene Viscositätsbestimmung sicherer und auch genauer ist.

Da die Yarsley'sche Arbeit auch als Dissertation in jeder Universitätsbibliothek zu finden ist und zudem im Buchhandel erschienen ist, genüge der heutige Hinweis. Die Autoren haben offenbar diese Arbeit übersehen. Auf den Zusammenhang zwischen der Konstitution des Lösungsmittels und dessen Lösungsvermögen für Acetylcellulose hat Yarsley in seiner Arbeit ebenfalls hingewiesen.

Endgültige Forderungen für den praktischen Chemiker zu ziehen, möchten wir berufener Stellen überlassen. Eine wesentliche Handhabe dafür ist zweifellos durch den Umstand gegeben, daß beispielsweise bei Feststellung einer Ablaufzeit von 2 Minuten für 50-cm<sup>3</sup>-Büretten, und zwar ohne Wartezeit, in Wirklichkeit nach dem Ablauf der Hauptmenge der Flüssigkeit noch 5 bis 10 Minuten für die genaue Endtitration verfügbar bleiben, während welcher der Nachlauf gar nicht oder nicht merkbar zur Geltung kommt. Der Forderung nach Feststellung einer bestimmten, nicht zu kurz bemessenen Ablaufzeit und der Betonung der Ablaufzeit vor der Wartezeit ist damit eine neue und greifbare Grundlage gegeben. Die Aufstellung einer befriedigenden und allgemein zutreffenden Arbeitsvorschrift scheint uns aber, wenigstens für den wissenschaftlichen Chemiker, sofern er das Hauptgewicht auf Exaktheit legt, überhaupt nicht möglich, denn Ablaufzeiten von 5 Minuten, die bei rasch verlaufenden Analysen immerhin als unerwünschte Belastung empfunden würden, lassen bei langdauernden Analysen noch Fehler bis zu 0,1% durch den Nachlauf zu. Der Ausweg kann daher nur in der Einhaltung zweckmäßig festgelegter Ablaufzeiten und in der Anwendung von Korrekturen für weitgehende Zeitüberschreitungen (durch die Analyse bedingte Wartezeiten) gesucht werden.

Der Aufstellung von Korrekturtabellen für die Nachlaufwirkungen stehen namhafte Schwierigkeiten auch deshalb entgegen, weil neben den Ab- und Nachlaufzeiten nicht nur der Fassungsraum der Büretten, sondern auch noch die Skalenlänge und die Änderung der Wirkung bei Teilschnitten zu berücksichtigen wäre. Stets aber und oft in einfachster Weise ist die Möglichkeit für eine empirische Berichtigung gegeben. So wäre im obigen Beispiel der Titration von Lauge mit Oxalsäure nur die ergänzende Angabe erforderlich, daß die Lauge gleich wie die Säure aus einer Bürette zu entnehmen und die maßgebende Ablesung beider Büretten gleichzeitig zum Schluß der Titration vorzunehmen ist. Als Forderung von allgemeiner Bedeutung glauben wir aus unseren Feststellungen ableiten zu müssen, daß in Lehr- und Handbüchern für Maßanalyse unter die einleitenden Angaben über Büretten und ihre Handhabung notwendig auch Hinweise auf die Bedeutung und Größenordnung der langdauernden Nachwirkungen des Nachlaufes aufgenommen werden sollten.

[A. 74.]

### Erwiderung.

Zu der vorstehenden Bemerkung des Herrn Fierz-David teilen wir mit, daß uns die Arbeit von Herrn Yarsley, als sie damals erschien, sofort bekannt wurde. Die Vermutung von Herrn Fierz-David, nach der wir dieser Arbeit deshalb nicht Erwähnung getan hätten, weil wir sie nicht gekannt hätten, entspricht deshalb nicht den Tatsachen.

Wir können aber nicht finden, daß eine ganze Anzahl der von uns veröffentlichten Tatsachen, sofern sie nicht an sich längst bekannt waren, in der Arbeit von Yarsley vorwegengenommen worden seien. Ohne in eine Kritik der Yarsleyschen Arbeit, die dazu immerhin Veranlassung genug böte, einzutreten, möchten wir feststellen, daß nach unserer Auffassung keine Veranlassung bestand, auf diese Erstlingsarbeit hinzuweisen, da deren Ergebnisse in keiner Weise den damaligen Stand der Wissenschaft verändert haben. Sagt doch Yarsley auf S. 15 seiner Arbeit in dem Abschnitt I: Diskussion der im experimentellen Teil besprochenen Ergebnisse, selbst, daß alles, was mit Bestimmtheit gesagt werden kann, ist, daß wahrscheinlich ein Triacetat gebildet wird, und daß