

Erster Abschnitt.

Die Instrumente.

Einleitung.

Die Titrimethode oder Maassanalyse, volumetrische Analyse §. 1. bezweckt chemische quantitative Analysen, auf leicht erkennbare, durch die Augen wahrnehmbare Erscheinungen gestützt, zu vollenden. Die anzuwendenden Flüssigkeiten haben einen bestimmten vorher festgestellten Gehalt oder Titer, woher der Name, und die angewendeten Mengen werden durch graduirte Glasröhren gemessen. Die Titrimethode erlaubt, viele Analysen in weit kürzerer Zeit und mit weit geringerer Mühe als nach der üblichen Gewichtsmethode zu vollenden, in den meisten Fällen auch mit einer weit grösseren Schärfe und Uebereinstimmung. Durch die Abkürzung der Zeit und der Operationen sind die Analysen viel weniger Zufälligkeiten und Unfällen unterworfen, welche nicht selten am Ende einer mühsamen Arbeit sich ereignen und die Resultate vieler Tage Arbeit vernichten. Von dem Range einer rein technischen Operation, mittelst deren die Güte der Pottasche und Soda ermittelt werden sollte, hat sie sich durch verbesserte Instrumente und Verfahrensarten zur Bestimmung von Atomgewichten und des specifischen Gewichtes von Gasarten erhoben. Indem sie die Anzahl der Mitarbeiter im chemischen Felde und in ihren Händen den Umfang und die Zuverlässigkeit der Resultate vermehrt, verspricht sie der Chemie im Allgemeinen das zu leisten, was der berühmte Liebig'sche Kaliapparat der organischen Chemie, und dadurch der Agricultur und Physiologie geleistet hat. Die Titrimethode ist noch in lebhafter Entwicklung. Jeder Tag bringt neue Bereicherungen, und jede neue gute Methode ist ein neuer Sinn, womit man chemisch wahrnehmen kann.

Titriren ist eigentlich ein Wägen ohne Wage, und dennoch sind alle Resultate nach dem Sinne des Ausspruchs der Wage verständlich. In letzter Instanz bezieht sich Alles auf eine Wägung. Man macht jedoch nur eine Wägung, wo man sonst viele zu machen hatte. Die Genauigkeit der einen Normalwägung ist in jedem mit der so bereiteten Flüssigkeit gemachten Versuche wiederholt. Mit einem Liter Probesäure kann man mehrere hundert Analysen machen. Die Darstellung von zwei und mehr

Liter Probeflüssigkeit erfordert aber nicht mehr Zeit und nicht mehr Wägungen als die von einem Liter. Man wägt also, wenn man Zeit und Musse hat, im Voraus, und gebraucht die Wägungen, wenn man arbeitet.

Die Entscheidung über die Vollendung einer Operation wird auf sichtbare Erscheinungen gestützt. Es ist entweder die Veränderung einer Farbe, wie bei der Alkalimetrie, das Entstehen eines Niederschlags, wie bei der Cyanbestimmung, das Aufhören der Bildung eines Niederschlags, wie bei der Silber- und Chlorbestimmung, das Eintreten einer Farbe, wie beim Chamäleon minerale, der Jodbestimmung und ähnlichen. Diese Kriterien sind nicht alle gleich an Werth, und um so besser, je weniger sie eine Unsicherheit lassen und je stärker die Erscheinung bei einer kleinen Menge zugesetzter Flüssigkeit eintritt. Das Aufsuchen neuer brauchbarer Erscheinungen ist eine Aufgabe der mit diesen Arbeiten beschäftigten Chemiker.

Bei jeder Arbeit aber werden gewisse Werkzeuge gebraucht, mittelst deren man die titrirte Flüssigkeit in die zu untersuchende bringt. Da man hierbei immer eine Zersetzung bis an ihre Grenze führt, und nicht, wie in der gewöhnlichen Analyse, mit Ueberschüssen des Fällungsmittels arbeitet, so müssen diese Werkzeuge ein sehr bestimmtes tropfenweises Ausgießen gestatten. Die verschiedenen dazu benutzten Instrumente werden im folgenden Capitel behandelt werden.

Die Büretten.

§. 2. Von den verschiedenen in Anwendung gebrachten Büretten vereinigt die jetzt allgemein eingeführte Quetschhahnbürette die meisten Vorzüge.

Sie besteht aus einer möglichst cylindrischen Glasröhre, die in fünf- oder zehntel Cubikcentimeter getheilt ist. Ihr unteres Ende ist in eine angeschwellte Spitze ausgeblasen, um eine sichere Befestigung der Kautschukröhre zu gestatten (Fig. 1). Ueber diese Anschwellung ist eine vulkanisirte Kautschukröhre von 40 bis 45^{mm} Länge geschoben und nach Bedarf durch Bindfaden festgebunden. Ist die Anschwellung stark genug, so schliesst die Kautschukröhre auch ohne Verband. Man fühlt dies beim Darüberschieben, ob der Schluss so fest ist, dass sich die Kautschukröhre durch Handhabung des Quetschhahns nicht leicht abzieht. In das untere Ende der Kautschukröhre ist eine spitz ausgezogene dünne Glasröhre eingeschoben, welche leicht ohne Verband schliesst, da diese weder einen Zug noch Druck der Flüssigkeitssäule auszuhalten hat.

Die Kautschukröhre wird durch eine elastische Klemme oder einen Quetschhahn geschlossen.

Dieses kleine Werkzeug hat sich durch längeren Gebrauch als vollkommen zuverlässig und niemals versagend herausgestellt. Es wetteifert mit dem besten gläsernen Hahn im wasser- und luftdichten Schluss und kostet kaum den zwanzigsten Theil desselben. Der Quetschhahn wird aus

hart gezogenem runden Messingdraht dargestellt. Dieser ist 3 bis $3\frac{1}{2}$ Millimeter dick.

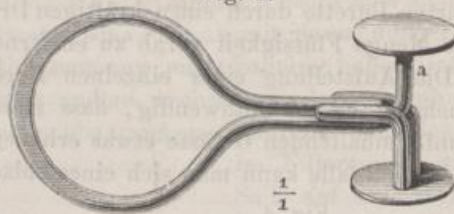
Es wird zunächst der Draht, der in Fig. 2 in natürlicher Grösse dargestellt ist, in einen 20 bis 22 Millimeter weiten Kreis zusammengebogen,

Fig. 1.



Spitze der Bürette
im Durchschnitt.

Fig. 2.



Quetschhahn geschlossen.

Fig. 3.



Quetschhahn geöffnet.

und die Enden in der Richtung des Halbmessers neben einander fortgeführt. Dieser Bogen wird auf einem glatten Amboss mit polirtem Hammer etwas platt geschlagen, um ihm in dieser Richtung einen flacheren Querschnitt und eine grössere Elasticität zu geben. Das eine Ende *a* wird in einem rechten Winkel umgebogen und an seiner Spitze mit einem angelötheten Griffplättchen versehen. Auf den anderen abgeschnittenen Theil werden zwei kleine Winkel desselben Drahtes aufgelöthet, welche auf das andere Griffplättchen gelöthet werden. Hierdurch wird der Druck der beiden Drahtschenkel ganz central. Im Zustande der Ruhe liegen beide Schenkel dicht auf einander, wie in Fig. 2. Sobald man aber die beiden Griffplättchen drückt, so öffnen sich die Schenkel, und die dazwischen geklemmte Kautschukröhre gestattet Durchfluss.

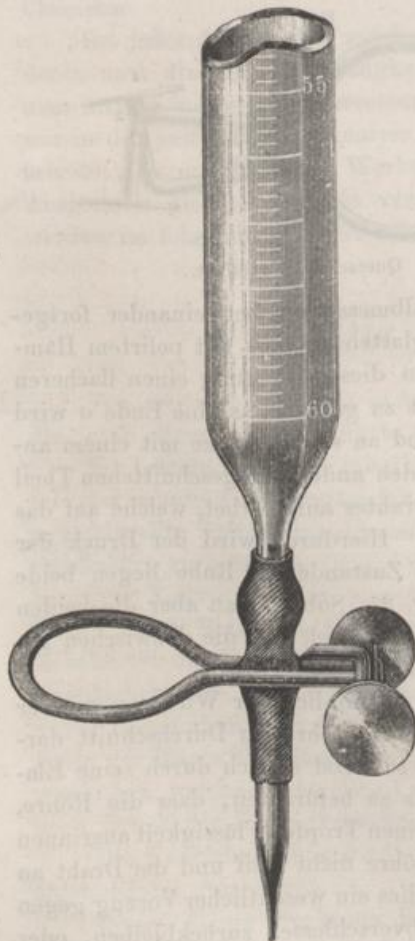
In Fig. 3 ist der Quetschhahn im Augenblick der Wirkung mit der dazwischen liegenden geöffneten elastischen Röhre im Durchschnitt dargestellt. Lässt man den Griff nach, so schliesst er sich durch seine Elasticität von selbst, und man hat niemals zu befürchten, dass die Röhre, wenn man sie nicht gebraucht, auch nur einen Tropfen Flüssigkeit ausrinnen lasse, vorausgesetzt, dass die Kautschukröhre nicht steif und der Draht an dem Quetschhahn stark genug ist. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug gegen den gläsernen Hahn, welcher leicht halbverschlossen zurückbleiben, oder mit aus dem Lager gehobener Lilie (Kern des Hahnes) undicht einsitzen kann. Die gläsernen Hähne zeigen leicht ein beständiges Rinnen, oder ein Ausblühen der gelösten Salze um den Kern des Hahnes in den ring-

förmigen Räumen. Diese Krystallisation dringt zwischen Kern und Hülse und hebt zuletzt den Kern, wodurch dann ein vollständiges Tropfen eintritt. Bei der Quetschhahnbürette kann die kleine Menge Flüssigkeit unterhalb der geklemmten Stelle durch Verdunstung sich concentriren und auch wohl krystallisiren. Es ist deshalb Regel bei einer längere Zeit nicht berührten Bürette durch einen kräftigen Druck auf den Quetschhahn diese kleine Menge Flüssigkeit vorab zu entfernen.

Die Aufstellung einer einzelnen Bürette kann in vielerlei Weisen geschehen. Es ist nothwendig, dass man die Bürette nach der Grösse der unterzuhaltenden Gefässe etwas erhöhen und senken könne.

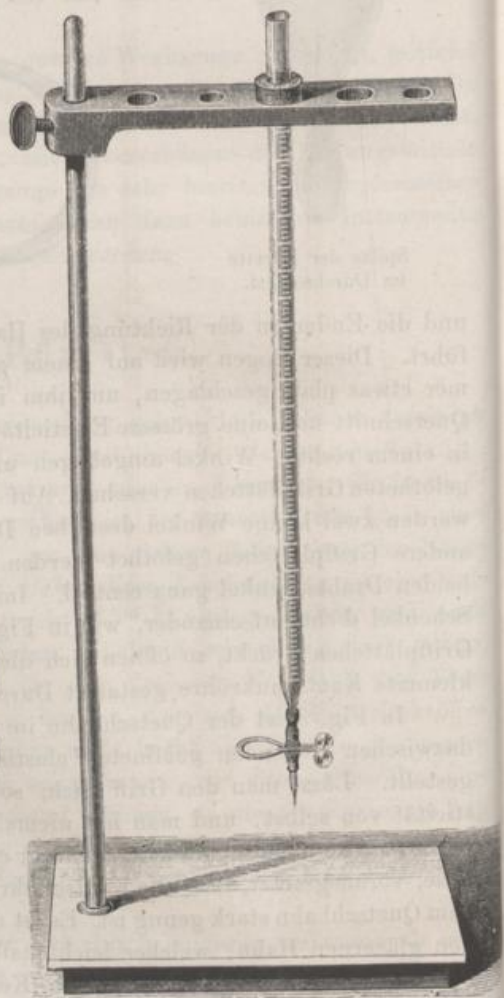
Im Nothfalle kann man sich eines hölzernen Retortenhalters bedienen.

Fig. 4.



Quetschhahnbürette.

Fig. 5.



Hängende Bürette.

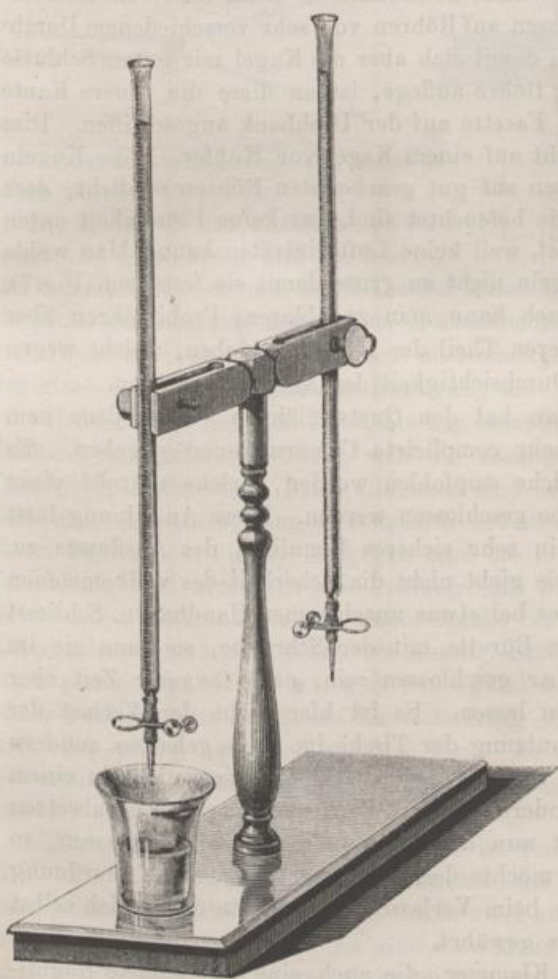
Eine ganz bequeme Befestigung der Bürette ist die hangende (Fig. 5).

Man schiebt ein flaches und ziemlich dickes Stück Kork über den oberen von der Theilung freien Raum der Bürette so gedrängt auf, dass sie durch ihr eigenes Gewicht nicht herausfallen kann, sich aber dennoch leicht höher und tiefer stellen lässt. Mit diesem Korkstücke hängt man die Bürette in ein weites Loch eines Filterträgers, welches aber den Kork nicht durchgehen lässt. Die Bürette schwebt nun mit ihrem untern Ende ganz frei und gestattet die Untersetzung eines beliebig hohen Gefäßes. Um die Bürette leicht gegen eine andere wechseln zu können, ohne sie auszuleeren oder den Quetschhahn abzumachen, schneidet man das Loch

im Filterträger an der Seite auf und versperrt diese Oeffnung durch einen Haken aus Messingdraht, der sich um einen Stift dreht, und auf der anderen Seite des Einschnitts ebenfalls über einen Stift sich klemmt. Dadurch ist ein zufälliges Herausfallen der Bürette verhindert, und durch Aufhebung des Hakens macht man die Oeffnung frei, um die Bürette herauszuheben.

Eine recht zweckmässige Aufstellung zweier Büretten ist in Fig. 6 dargestellt. Sie bedarf kaum einer näheren Beschreibung. Die federnden Retortenhalter werden durch hölzerne Schrauben an einander gedrückt. Ganz nahe an ihrem Ende sind sie mit aufgeleimten Korkscheiben versehen, in welche eine senkrechte Rinne mit einem scharfen Messer eingeschnitten ist. Diese Rinne soll nicht rund sein, sondern auf

Fig. 6.



Bürettenklemme.

jeder Seite einen rechten Winkel bilden, woran sich Röhren von sehr ungleicher Dicke mit gleicher Sicherheit festklemmen lassen, während dünne Röhren in einer weiten runden Rinne immer schlottern. Die ganze Theilung auf der Röhre ist bei dieser Aufstellung frei und sichtbar.

Wenn die Bürette von einem Versuche zum anderen mit Flüssigkeit gefüllt stehen bleiben soll, so muss man sie von oben verschliessen, um Verdunstung zu verhüten. Da jedoch die Korke nicht auf verschiedene Röhren passen und wegen ihrer Capillarität nicht verwechselt werden dürfen, dieselben auch zum Aufsetzen und Abnehmen zweier Hände benöthigt sind, die eine um die Röhre festzuhalten, so hat man es für bequem gefunden, die Büretten mit steinernen Kugeln, Klickern, deren sich die Kinder zum Spielen bedienen, zu schliessen. Diese sind von vollkommener Kugelgestalt und passen auf Röhren von sehr verschiedenem Durchmesser;

Fig. 7.



Schluss der Röhre mit Steinkugel.

damit sich aber die Kugel mit gutem Schlusse auf die Röhre auflege, ist an diese die innere Kante in eine Facette auf der Drehbank angeschliffen. Dies geschieht auf einem Kegel von Kupfer. Diese Kugeln schliessen auf gut gearbeiteten Röhren so dicht, dass wenn sie befeuchtet sind, gar keine Flüssigkeit unten ausfliesst, weil keine Luft eintreten kann. Man wähle die Kugeln nicht zu gross, damit sie festsitzen (Fig. 7).

Auch kann man zugeblasene Probirröhren über den oberen Theil der Bürette schieben, welche wegen ihrer Durchsichtigkeit das Ablesen gestatten.

Man hat den Quetschhähnen verschiedene zum Theil sehr complicirte Constructionen gegeben. Es sind solche empfohlen worden, welche mittelst einer Schraube geschlossen werden. Diese Anordnung lässt zwar ein sehr sicheres Reguliren des Ausflusses zu, allein sie giebt nicht die Sicherheit des vollkommenen Schlusses bei etwas unachtsamem Handhaben. Schliesst man die Bürette mit der Schraube, so kann sie im ersten Augenblicke scheinbar geschlossen sein, nach längerer Zeit aber dennoch Tropfen ausfliessen lassen. Es ist hier nicht der Verlust der Flüssigkeit und die Beschmutzung der Tische im Auge gehalten, sondern der Verlust einer Analyse, da man bei vielen Analysen nicht in einem Zuge fortarbeiten kann, sondern in der Zwischenzeit erwärmen, absetzen lassen, filtriren muss. Hat nun die Bürette Tropfen fallen gelassen, so ist die Arbeit verloren. Es möchte deshalb immer eine solche Anordnung den Vorzug verdienen, die beim Verlassen der Bürette durch sich selbst einen vollkommenen Schluss gewährt.

Eine andere elastische Klammer, die auch eine sehr scharfe Regulirung des Ausflusses gestattet, ist in Fig. 8 und 9 abgebildet.

Man kann sie aus flachen Thermometerröhren, aber noch stärker aus Horn anfertigen. Sie bestehen aus zwei in einen stumpfen Winkel

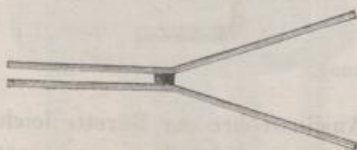
gebogenen kantigen Hornstäbchen von 8^{mm} Breite und 5^{mm} Dicke. Die Schenkel von der Biegung an sind 50 bis 55^{mm} lang. Man schiebt ein Stück einer vulkanisirten Kautschukröhre von 10 bis 12^{mm} Länge über zwei zusammengehaltene Schenkel, die an dieser Seite zugespitzt sind, bis auf die Mitte der Klammer; dann schiebt man die elastische Röhre der Bürette hinein, und vor diese noch

Fig. 9.



Quetschbahn von Horn.

Fig. 8.



mal einen Kautschukring von derselben Stärke.

Die Röhre ist nun zusammengepresst und geschlossen und die beiden Schenkel klaffen um die Dicke der zusammengepressten Röhre. An die Stelle der Biegung der beiden Hornstäbchen schiebt man ein Stückchen Kork ein von der Dicke der zusammengepressten Kautschukröhre. Das giebt den festen Punkt der Bewegung ab.

Drückt man mit der Hand die aus einander gehenden Schenkel der Klemme zusammen, so öffnen sich die zusammengepressten und lassen Flüssigkeit ausfließen. Diese Klemmen sind sehr exact in der Wirkung, weil man mit einem langen Hebelarm arbeitet, die Wirkung aber an einem kurzen stattfindet. Dagegen sind sie etwas empfindlicher in der Zurichtung und erfordern die Prüfung und Zurechtstellung durch den Arbeitenden, während die aus einem Stücke bestehenden Messingklemmen unter allen Umständen genau schliessen. Sind die Hornklemmen nicht stark genug gepresst, so lassen sie Flüssigkeit ausrinnen. Man kann durch einen zweiten oder stärkeren Kautschukring immer wieder den Schluss herstellen, allein man muss es selbst thun. Es ist deshalb einigemal vorgekommen, dass Chemiker ausdrücklich messingene Klemmen vorgezogen haben.

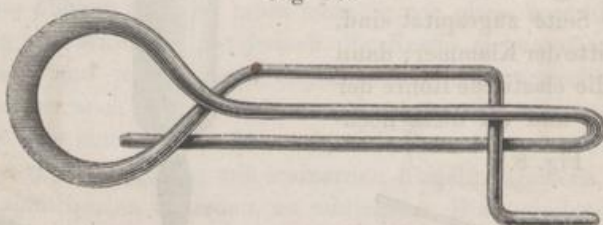
Eine andere Form dieser Klemme ist von Gintl*) angegeben worden. Sie besteht aus zwei Metallplättchen, die durch zwei Gummibänder aneinander gedrückt werden und durch zwei an Drähten befindliche Griffblättchen geöffnet werden. Es sind eine Menge Einschnitte, Löthungen und getrennte Theile daran, aber der Hauptnachtheil besteht darin, dass sich die Bürette ebenso weit öffnet, als der Druck lang ist, während bei

*) Sitzungsber. der k. k. Akademie; Fresenius, Zeitschrift 6, S. 437.

der zuletzt beschriebenen Form durch die Länge der Hebelarme eine sehr sanfte Oeffnung des Gummischlauchs möglich ist.

Eine andere aus einem Stück Messingdraht ohne Löthung hergestellte Klemme ist in Fig. 10 abgebildet. Hier drückt an einer Seite ein Draht,

Fig. 10.



Klemme ohne Löthung.

an der anderen zwei Drähte, wodurch die Ausflussröhre der Bürette leicht eine schiefe unbequeme Stellung erhält. Man vermeidet dies, wenn man zwei gleich hohe und breite Metallplättchen an die federnden Drähte anlöthet.

Wenn man sich viel mit Maassanalysen beschäftigt und mancherlei Untersuchungen vornimmt, so ist das Wechseln der Büretten, um von einer Arbeit zu einer anderen überzugehen, eine mühsame Sache. Das Reinigen und Ausschwenken der Bürette mit der neuen Flüssigkeit ist unerlässlich. Man kommt deshalb von selbst zur Anwendung mehrerer Büretten, die dann längere Zeit für dieselbe Flüssigkeit bestimmt bleiben. Das Aufstellen vieler Stative ist aber hinderlich und raubt nutzbaren Raum. Viele Versuche werden mit zwei Flüssigkeiten ausgeführt, von denen man die Büretten dicht neben einander haben möchte. Um alles dies zu vereinigen, und die Büretten gegen Zufälligkeiten zu schützen, kann man sie in einer drehbaren Etagere vereinigen.

Eine solche ist in Fig. 11 abgebildet. Auf einem starken Brette von Nussbaumholz, oder eleganter und sauberer auf einer runden Scheibe von Porzellan von 290^{mm} Durchmesser und 12^{mm} Dicke mit drei kleinen Stollen am Rande zum sicheren Aufsitzen, ist eine runde eiserne oder messingene Stange mit Ansatzscheibe und Schraubenmutter von unten befestigt.

Auf dieser Stange gleitet ein aus zwei horizontalen Scheiben mit dazwischen befestigtem hölzernen Rohr bestehendes Gestell. Das Rohr ist weiter durchbohrt, als die eiserne Stange dick ist, damit durch Werfen des Holzes keine Klemmungen entstehen. Nur die Endscheiben haben genau die auf die Stange passenden Oeffnungen, wodurch sich das Gestell leicht und ohne zu schlottern um die centrale Stange drehen lässt. Alle die Einzelheiten erhellen aus Fig. 12, sowie die durch eine Stellschraube zu befestigende Kugel, welche sich höher und tiefer stellen lässt und worauf das Gestell sich dreht.

Die Büretten sind durch nahe an den Rand der beiden Scheiben

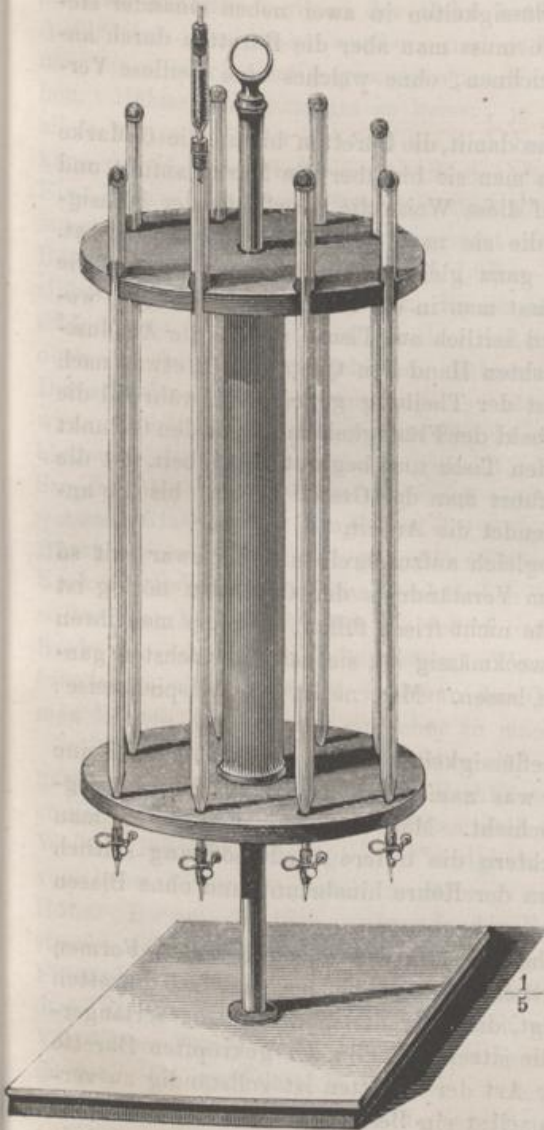
gebohrt
aufge

Raum
eines
papier
Rand
alle Bü

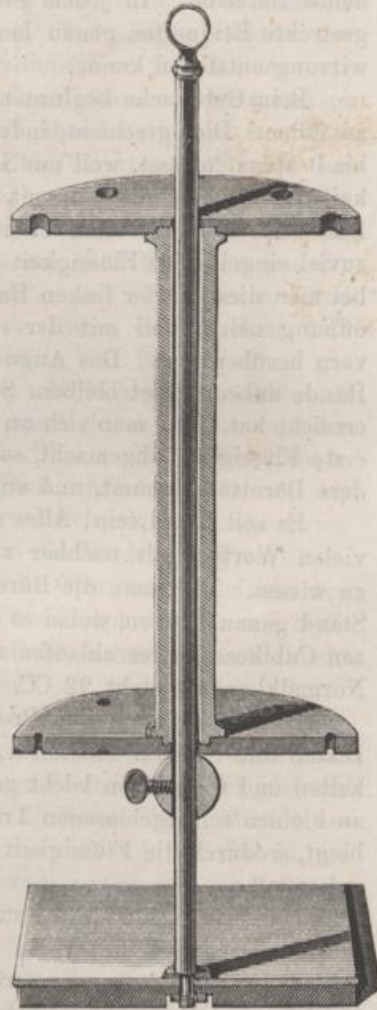
gebohrte passende Löcher durchgesteckt und jene in der oberen Scheibe aufgesägt, um die Theilung der Röhre überall sehen zu können. Der freie

Fig. 11.

Fig. 12.



Büretten-Etagere.



Dieselbe im senkrechten Schnitt.

Raum der beiden Scheiben wird zum Darauflegen nöthiger Kleinigkeiten, eines Trichters zum Eingiessen (oben), eines Stückchens Talg, Ablese-papiers, Bleistifts und dergl. benutzt. Stellt man dies Gestell an den Rand des Arbeitstisches, so kann man, ohne seinen Platz zu wechseln, alle Büretten zur Anwendung bringen, indem man die Scheiben so lange

dreht, bis die rechte Bürette vorn steht. Da man zu vielen Arbeiten zwei Flüssigkeiten, also auch zwei Büretten gebraucht, wie z. B. Klee- säure und Aetznatron, arsenigsaures Natron und Jodlösung, so bringt man die zusammengehörenden Flüssigkeiten in zwei neben einander stehende Büretten. In jedem Falle muss man aber die Büretten durch angesteckte Etiquetten genau bezeichnen, ohne welches eine heillose Verwirrung entstehen kann.

Beim Gebrauche beginnt man damit, die Büretten bis an die 0-Marke zu füllen. Dies geschieht, indem man sie bis über die Marke anfüllt und bis 0 ablaufen lässt, weil nur auf diese Weise die Oberfläche der Flüssigkeit dieselbe Gestalt annimmt, die sie nach Beendigung der Arbeit hat. Das Ablesen findet dann unter ganz gleichen Verhältnissen Statt. Die zuviel eingelassene Flüssigkeit lässt man in die Flasche zurücklaufen, wobei man diese in der linken Hand seitlich am Tische gegen die Ausfluss- öffnung neigt, und mit der rechten Hand den Quetschhahn etwas nach vorn herüberführt. Das Auge ist der Theilung gegenüber, während die Hände unbeobachtet bleiben. Sobald der Flüssigkeitsmeniscus den 0-Punkt erreicht hat, setzt man sich an den Tisch und beginnt die Arbeit. Ist die erste Flüssigkeit abgemacht, so führt man das Gestell herum, bis die andere Bürette ankommt, und vollendet die Arbeit.

Es soll Regel sein, Alles sogleich aufzuschreiben, und zwar mit so vielen Worten, als nachher zum Verständniss der Operation nöthig ist zu wissen. Will man die Bürette nicht frisch füllen, so muss man ihren Stand genau notiren, wobei es zweckmässig ist, sie auf den nächsten ganzen Cubikcentimeter ablaufen zu lassen. Man notirt also beispielsweise: Normalkleesäure steht 22 CC.

Beim Eingiessen der Probeflüssigkeiten ist es wichtig, dass keine Blasen und Schaum entstehen, was namentlich bei alkalischen Flüssigkeiten und Chamäleon leicht geschieht. Man vermeidet dies, indem man an kleinen selbstgeblasenen Trichtern die untere Ausflussöffnung seitlich biegt, wodurch die Flüssigkeit an der Röhre hinabrinnt und ohne Blasen ankommt.

Man hat noch viele Versuche gemacht, den Büretten andere Formen und Auslassvorrichtungen zu geben. So werden noch vielfach Büretten mit gläsernen Hähnen angefertigt, die entweder in der gerade verlängerten Bürette mit horizontaler Lilie sitzen, oder in der gekröpften Bürette mit senkrechter Lilie. Die erste Art der Büretten ist vollständig zu verwerfen, denn der Hahn hat von selbst ein Bestreben aus seiner conischen Oeffnung hervorzutreten und dies wird durch den Druck der Flüssigkeit noch vermehrt. Beim Drehen des Hahnes muss man denselben immer gegen die Bürette andrücken, was leicht vergessen wird, und sich durch Hervorquellen von Flüssigkeit jedesmal bestraft. Bei der gekröpften Bürette sitzt der Hahn mit seinem Gewichte in der Höhlung und tritt nicht leicht heraus, weil die ihn führende Hand ebenfalls etwas auf ihm lastet. Der Hauptnachtheil der Hähne besteht darin, dass man am bloßen

Beweg
erst n
Gefühl
man s
Aufdrü
nen ei
hen.
allein
kann d
Eine a
massiv
Bürette
sigkeit
schlech
oben
Der se
wissen
bleiben
Stopfen
gehend
Bürette
Kork d
so hat
Kork
lum ist
men kö
E
geschie
stellen
Weise.
von be
Höhe.
streckt
Flüssig
dern d
Von di
messen.
umgebe
so dass
ner Pe
Schärfe
nicht a
Be
17mm v
sie etw

Bewegen des Hahns nicht fühlt, ob die Flüssigkeit rinnt, sondern dies erst mit dem Auge suchen muss, während bei der elastischen Klemme das Gefühl diese Sicherheit giebt. Letztere schliesst sich von selbst, wenn man sie loslässt, dagegen der Hahn muss durch richtiges Stellen und Aufdrücken geschlossen werden, und es kann sehr leicht durch Nachrinnen eines unvollständig geschlossenen Hahnes eine Analyse verloren gehen. Hähne schliessen um so besser, je cylindrischer ihre Lilien sind; allein um so schneller drücken sie sich bei dem Gebrauch durch und es kann die Bohrung bald unterhalb des durchgehenden Canales kommen. Eine andere Form von Büretten sind die Stopfbüretten, in denen ein massiver Glasstab von oben eingesetzt und hervorragend unten in die Bürette eingeschliffen ist. Durch Lüften dieses Stopfens wird die Flüssigkeit zum Auslaufen gebracht. Es ist dies von allen Einrichtungen die schlechteste, denn sie nöthigt den Arbeitenden mit der rechten Hand oben in der Luft zu schaffen, während er unten Acht geben soll. Der sehr lange Hebel dieses Stopfens hat oben in der Bürette einen gewissen Spielraum in der ganzen Runde und soll doch unten geschlossen bleiben. Setzen sich feste Körper ab, so kann durch die Gewalt des Stopfens die Bürette unten gesprengt werden. Oben verhindert der durchgehende Glasstab das Eingiessen der Flüssigkeit und das Schliessen der Bürette gegen Verdunstung, und will man durch einen durchbohrten Kork die Bahn des Stopfens beschränken und die Verdunstung verhüten, so hat man beim Nachfüllen die sehr künstliche Operation zu leisten, den Kork ohne den Glasstab zu heben. Wenn überhaupt *simplex veri sigillum* ist, so weiss ich nicht, was man der Quetschhahnbürette noch abnehmen könnte, um sie noch einfacher zu machen.

Es ist nun noch Einiges über das Ablesen zu sagen. Dasselbe geschieht immer unter denselben Verhältnissen, d. h. bei dem ersten Einstellen auf 0 und bei dem Ablesen nach dem Versuche in ganz gleicher Weise. Bekanntlich steigt die Flüssigkeit in Gefässen, deren Wände davon benetzt werden, durch Anziehung an diese Wände seitlich in die Höhe. Da nun die hier anzuwendenden Röhren immer enge sind, so erstreckt sich der Einfluss dieser Anziehung über die ganze Oberfläche der Flüssigkeit, und kein Theil derselben stellt eine gerade Ebene vor, sondern die ganze Fläche bildet eine nach unten gebogene concave Fläche. Von dieser Fläche kann man nur mit Bestimmtheit den untersten Punkt messen. Es spiegelt sich aber die obere Fläche je nach der Natur der umgebenden Gegenstände und des einfallenden Lichtes sehr mannigfaltig, so dass man sich in jedem Zimmer eine Stellung des Apparates und seiner Person aussuchen muss, in welcher das Ablesen mit der grössten Schärfe geschieht. Es werden deshalb auch Abbildungen der Erscheinung nicht an jedem Orte richtig erscheinen.

Betrachtet man eine mit Wasser zum Theil gefüllte, äusserlich etwa 17^{mm} weite Glasröhre an der Stelle, wo das Wasser endigt, so erscheint sie etwa wie Fig. 13 (a. f. S.). Es erscheinen zwei concave Linien, welche

durch Sehnen oben geschlossen sind. Alles ist ziemlich trüb und undeutlich. Betrachtet man dieselbe Röhre gegen eine hell beleuchtete Wand, so erscheint sie wie in Fig. 14. Die beiden concaven Linien schliessen einen dunkeln Raum ein, der oben mit einer lichten Sehne gedeckt ist. Die dunklen Objecte hinter dem Glase spiegeln sich in dem leeren Theile der Röhre auf dem entgegengesetzten Theile besser als in dem mit Wasser gefüllten. Der tiefste Punkt des Spiegels erscheint dunkel gegen

Fig. 13.



Ablesen gegen Dunkel.

Fig. 14.



Ablesen gegen Hell.

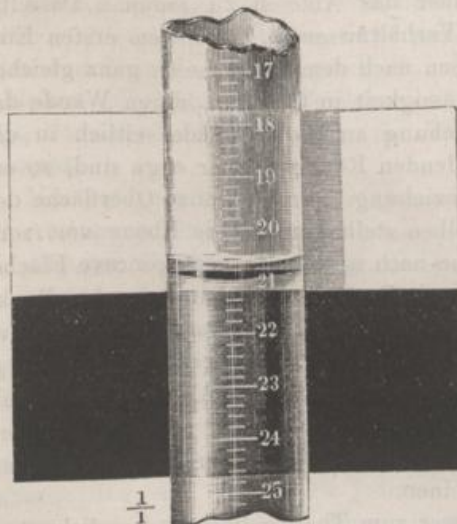
Fig. 15.



Ablesen gegen nahes Papier.

hell; da man aber nicht überall eine hell beleuchtete Wand vor sich haben kann, so ist es zweckmässig sich davon unabhängig zu machen. Hält man ein weisses Blatt Papier in guter Beleuchtung hinter eine halb-

Fig. 16.



Ablesen mit Reflex.

gefüllte Glasröhre, so erscheint sie wie in Fig. 15. Die mit der Sehne gedeckten Bogen erscheinen weiss, und das Band dazwischen dunkel.

Klebt man dagegen ein Stück schwarzes Glanzpapier auf ein anderes Stück recht weisses Zeichenpapier, und führt die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiss, das Schwarze unten, bis gegen 2 oder 3^{mm} Entfernung von dem untersten Punkte der Oberfläche, so spiegelt sich diese Oberfläche kohlschwarz gegen den weissen Hintergrund und man hat das schärfste Ablesen (Figur 16). Hält man das schwarze Papier oben, und die Grenze an die-

selbe Stelle, so erscheint die Oberfläche weiss gegen den schwarzen Hintergrund. Die erste Ablesungsart ist jedoch bequemer und schärfer. Man hält sich einige so zubereitete Ablesepapiere zur Hand, um immer damit abzulesen, oder man streift das Papier mit zwei Scheerenschnitten über die Röhre, wo es in jeder Lage stehen bleibt. Die dadurch erlangte Schärfe lässt nichts zu wünschen übrig. Sie geht weiter als die Erkennung der Reaction, und leistet deshalb Alles, was man von der Methode verlangen kann.

Das hier vom Ablesen Gesagte gilt von allen Arten Büretten und Pipetten.

Erdmann hat zur sicheren Beobachtung des Standes der Flüssigkeiten in den Büretten einen Schwimmer angegeben, welcher eine wesentliche Verbesserung ist (Fig. 17). Es ist gleichsam ein kleines Araeometer, welches nur eine zirkelförmige Marke in der Mitte des weiten Theiles der Spindel hat. Eine wesentliche Bedingung besteht darin, dass

Fig. 17.

Erdmann's
Schwimmer.

der Schwimmer ganz vertical schwimmt, also seinen Schwerpunkt in der geometrischen Verticalaxe hat. Diese kleinen Spindelchen sind nicht ganz leicht anzufertigen. Zunächst muss man eine Glasröhre wählen, die bei vollkommener Rundung überall gleiche Wandstärke, im Ganzen aber dünne Wände hat. Man zieht sie vor der Lampe unter beständigem Drehen in eine längliche Spitze aus und bläst ein kleines Kügelchen daran; dann zieht man das obere Ende ebenfalls in eine lange Spitze aus. Der Schwimmer wird nun mit Quecksilber beschwert, bis er zum engen Theile des oberen Halses in Wasser oder einer beliebigen Titrirflüssigkeit, z. B. Normalsalpetersäure, einsinkt. Da die Titrirflüssigkeiten alle sehr verdünnt sind, so kann man die Adjustirung in gewöhnlichem Wasser vornehmen. Man erwärmt den Körper des Schwimmers über einer Flamme und taucht dann die Spitze in Quecksilber. Beim Abkühlen steigt das Quecksilber in den Schwimmer. Man setzt den gefüllten Schwimmer in Wasser, um seine Eintauchung

zu beobachten. Nach dem Erhitzen lässt man entweder noch mehr Quecksilber hinein oder schüttelt einiges heraus, wobei man zu beobachten hat, dass kein Wasser zu dem noch offenen Ende hineinlaufe. Dasselbe beschlägt nämlich die innere Seite des Schwimmers und lässt den Strich nicht in der Runde erkennen. Wenn man dem auf dem Wasser sitzenden Schwimmer an der Spitze eine Drehung giebt, so erkennt man ob er gerade schwimmt, oder ob er schlägt. Im letzteren Falle ist er nicht zu gebrauchen. Nach gehöriger Belastung mit Quecksilber schmilzt man das obere Ende zu, nachdem man durch Erwärmung etwas Luft ausgetrieben hat, und biegt das Ende zu einem Ringelchen. Die Eintauchung bis an den dünnen Theil des Halses ist nothwendig, um jede Capillarität zwi-

schen Schwimmer und Bürette zu beseitigen. Der freie Zwischenraum zwischen dem Körper des Schwimmers und der Bürette kann 1 Millimeter betragen. Man hat nun noch den Kreisstrich anzubringen. Auch dieser muss senkrecht auf der Verticalaxe stehen. Man spannt den Schwimmer in einen gebohrten Kork, der in der Spindel der Drehbank steckt, und das freie Ende mit Tuch geschützt in das conische Loch des Reitnagels an der Drehbank. Beim Herumdrehen der Spindel der Drehbank sieht man, ob der Schwimmer central läuft, was in jedem Falle erreicht werden muss. Man hält nun den Diamant, der in einem Charnier beweglich ist, an den Schwimmer, während man denselben mit der Spindel der Drehbank herumdreht. Der Strich muss äusserst zart sein. Beim Gebrauch lässt man den Schwimmer ein- für allemal in der für ihn bestimmten Bürette. Beim Ablesen beachtet man gar nicht den Stand der Flüssigkeit, sondern nur die ringförmige Marke. Die Bürette steht auf 0, wenn der Ring bei 0 steht, in welchem Falle die Flüssigkeit noch ziemlich über 0 steht. Da dies für alle Lagen des Schwimmers gleich bleibt, so ist die Ablesung richtig. Die Schwimmer sind mit Sicherheit nur bei sehr calibrischen Büretten zu gebrauchen: sind die Büretten conisch, so stimmen seine Anzeigen in dem engen und weiten Theile der Röhre nicht mit den directen Ablesungen ohne Schwimmer. Bei engen Röhren ist er entbehrlich, bei weiten leistet er aber wesentliche Dienste.

Diese Schwimmer werden meistens bald durch Oxydation des Quecksilbers im Innern mit einer grauen oder gelben Schicht belegt und dadurch undurchsichtig, in welchem Falle sie unbrauchbar sind, da man nicht mehr den hinteren Theil des Kreisstriches sehen kann. Luftleer kann man sie nicht darstellen und schliessen. Nachdem ich viele Dutzende aus diesem Grunde wegwerfen musste, habe ich auf ihren Gebrauch verzichtet.

Ab- und Zuflussbüretten.

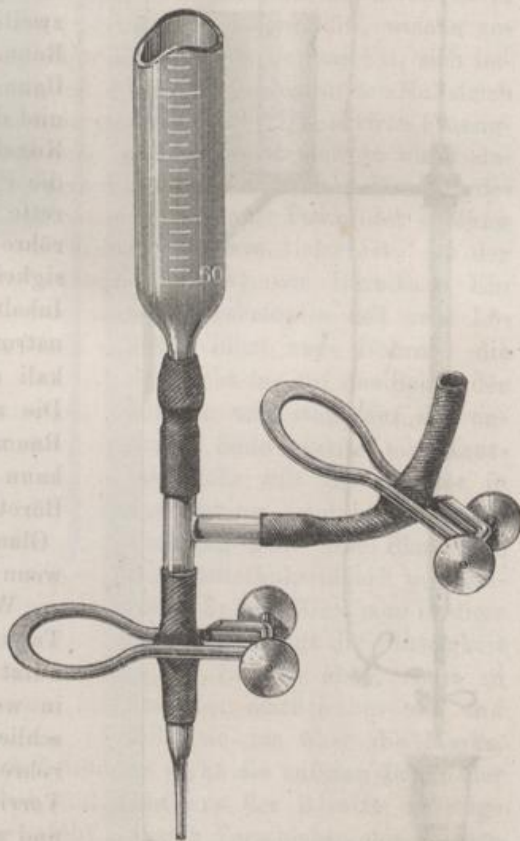
- §. 3. Bei technischen Operationen, wie bei der Sodafabrikation, in Essigfabriken, in den Controlebureaus der Münzen, bei den landwirthschaftlichen Versuchsstationen und in vielen anderen Fällen wiederholen sich Arbeiten derselben Art unzählige Mal, und es werden meistens nur wenige Titrirflüssigkeiten und Büretten angewendet. In diesen Fällen bietet es eine grosse Bequemlichkeit dar und sichert nöthigenfalls den Vorsteher der Anstalt gegen freiwillige Veränderungen der Titrirflüssigkeit, wenn man sich der sogenannten Ab- und Zuflussbüretten bedient. Es ist dies eine einzelne Bürette, welche mit dem höher stehenden Vorrathsgefässe der titrirten Flüssigkeit in der Art in Verbindung steht, dass sich die Bürette durch das blosse Drücken eines Quetschhahns von selbst von unten nach oben füllt. Es ist wesentlich, dass dies Einfüllen nicht von

oben durch einen Trichter geschehe, indem hierbei die Flüssigkeit bei dem Herabrinne an den Wänden der Bürette reichlich mit Luft in Berührung kommt, wodurch sie Veränderungen durch Verdunstung und Oxydation erleiden kann, und auch leicht Blasen wirft. Bei dem Einfüllen von unten steigt die Flüssigkeit mit ebener Oberfläche in die Höhe, die neu hinzukommende Flüssigkeit berührt die Luft gar nicht und der leere Theil der Bürette befindet sich immer im gleichen Zustande von Benetzung. Man kann jede Auslaufbürette zu diesem Zwecke durch die hinzukommende Einrichtung umwandeln. Die getrennten Theile aus Glas sind in Fig. 18 und in ihrer Vereinigung durch Kautschukröhrchen in Fig. 19, beide in etwas verkleinertem Maassstabe dargestellt. Zwischen

Fig. 18.



Fig. 19.



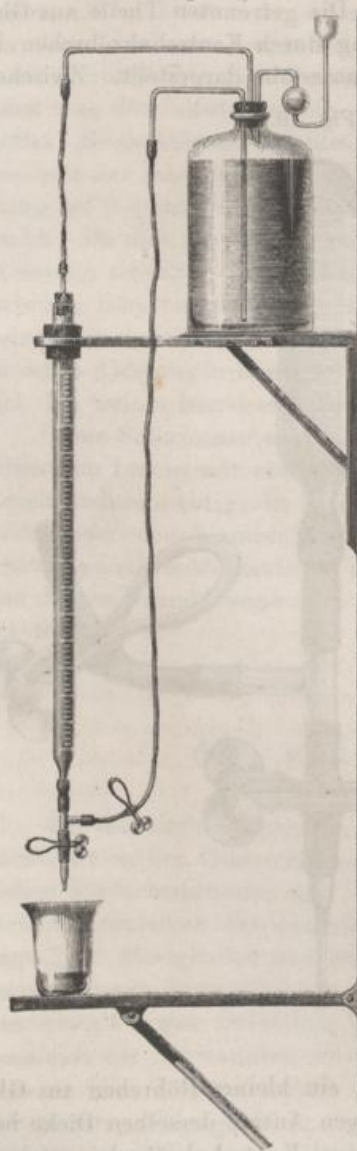
Ab- und Zuflussbüretten.

die Bürette und ihre Ausflussröhre wird ein kleines Röhrchen aus Glas *a*, welches in der Mitte einen rechtwinkligen Ansatz derselben Dicke hat, eingeschaltet und alle drei Theile durch zwei Kautschukröhrchen verbunden. Auf den seitlichen Ansatz der Röhre *a* wird eine lange Kautschuk-

röhre aufgeschoben, welche die Vorrichtung mit dem Vorrathsgefäße verbindet. Die beiden Quetschhähne werden wie in Fig. 19 angebracht.

Das Vorrathsgefäß steht mit seinem Boden etwas höher als das oberste Ende der Bürette, Fig. 20. Es ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen drei Bohrungen gehen. Eine derselben, durch eine bis auf den Boden gehende Glasröhre geschlossen, steht mit der Kautschukröhre in Verbindung, welche sich an den seitlichen Theil des Zwischenröhrchens *a* in Fig. 18 anschliesst.

Fig. 20.



Aufstellung der Ab- und Zuflussbürette.

Ist diese Röhre einmal mit Flüssigkeit gefüllt, so wirkt sie wie ein Heber, welcher die Vorrathsflasche ganz ausleeren würde, wenn nicht der Quetschhahn es hinderte. Die zweite Bohrung setzt den leeren Raum der Flasche mit dem leeren Raume der Bürette in Verbindung, und die dritte Bohrung enthält eine Kugelhöhre, durch welche Luft in die Flasche eindringt, wenn die Bürette ausgeleert wird. Diese Kugelhöhre kann mit einer passenden Flüssigkeit gefüllt werden, je nach dem Inhalt der Flasche, z. B. mit Aetznatron, wenn die Bürette Normalkali oder Schwefelnatrium enthält. Die zweite Verbindung des leeren Raumes der Bürette und Flasche kann man auch entbehren, und die Bürette mit einer Steinkugel oder Glaubersalzkalkröhre schliessen, wenn Normalkali darin enthalten ist.

Wenn die Vorrathsflasche einen Tubulus nahe am Boden hat, so benutzt man diesen zum Ausfließen, in welchem Falle der die Flasche schliessende Kork nur die Kugelhöhre enthält. Der Gebrauch dieser Vorrichtung ist ungemein bequem und zeitersparend. Drückt man den Quetschhahn an der langen Kautschukröhre, so füllt sich die Bürette. Man lässt bis etwas über Null einlaufen und dann mittelst des Quetschhahns unter der Bürette concav bis an 0 auslaufen. Nun kommt der

Verstärkt
mus
dass
oder

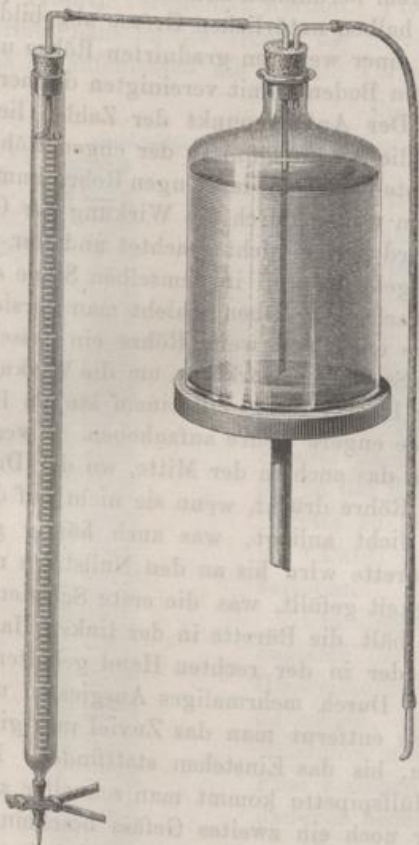
Lässt
Flasche
Flüssi
Kork
Punkt
man a

Moh

Versuch selbst, indem man den unteren Quetschhahn gebraucht. Man muss sich überzeugen, dass alle Quetschhähne vollkommen schliessen, und dass die Flüssigkeit bei fast ausgeleerter Bürette nicht von selbst steigt, oder der untere Hahn tröpfelt.

Die Vorrathsflasche kann man in einem verschlossenen Schranke auf-

Fig. 21.



Nachfüllbürette.

stellen, wodurch neben der grösseren Gleichmässigkeit der Temperatur auch die Sicherheit gegeben ist, dass die Titrirflüssigkeit nicht verändert werden kann.

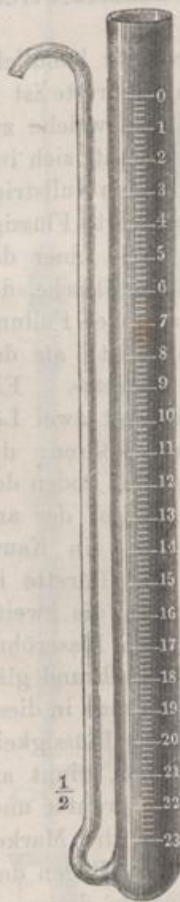
Eine andere sehr handliche Form der Nachfüllbürette ist in Fig. 21 abgebildet, welche zugleich den Vorzug hat, sich immer genau bis an den Nullstrich zu füllen. Die titrirte Flüssigkeit befindet sich in einer daneben aufgestellten Flasche, deren höchster Punkt der Füllung noch etwas tiefer ist, als der Nullpunkt der Bürette. Ein Kautschukstopfen mit zwei Löchern führt zwei Röhren; die eine geht bis auf den Boden der Flasche und steht auf der anderen Seite durch ein Kautschukrohr mit der Bürette in Verbindung, durch die zweite Oeffnung geht eine Blaseröhre mit Kautschukschlauch und gläserner Spitze. Bläst man in diese Röhre, so steigt die Flüssigkeit in die Bürette über, rinnt an derselben seitlich herunter und füllt sie bis über die Marke.

Lässt man nun den Blaseschlauch fahren, so wirkt die auf den Boden der Flasche gehende Röhre als Heber und zieht aus der Bürette diejenige Flüssigkeit weg, welche über 0 steht. Durch Verschieben der in dem Kork der Bürette steckenden umgebogenen Glasröhre kann man diesen Punkt ein- für allemal feststellen. Um Verdunstung zu verhüten, kann man auch hier eine Schichte Petroleum aufgiessen.

Gay-Lussac's Bürette.

- §. 4. Das verbreitetste Instrument, welches zu Titrioperationen gebraucht wurde und noch hier und dort gebraucht wird, ist Gay-Lussac's Bürette, in der ursprünglichen, von ihrem berühmten Erfinder herrührenden Gestalt. Sie ist in Fig. 22 in ihrer halben natürlichen Grösse abgebildet.

Fig. 22.



Sie besteht aus einer weiteren graduirten Röhre und einer engeren am Boden damit vereinigten dünneren Ausgussröhre. Der Anfangspunkt der Zahlen liegt noch tiefer als die Ausgussöffnung der engen Röhre. Die Flüssigkeit stellt sich in dem engen Rohre immer höher als in dem weiten durch die Wirkung der Capillarität. Es wird darauf nicht geachtet und nur im weiten Rohre abgelesen, weil in demselben Sinne die Graduierung gemacht ist. Oben schiebt man vorsichtig zwischen die enge und weite Röhre ein passend ausgeschnittenes Stückchen Korkholz, um die Wirkung des Druckes der Hand auf die mit einem langen Hebelarme wirkende engere Röhre aufzuheben. Zweckmässig thut man das auch in der Mitte, wo der Daumen die engere Röhre drückt, wenn sie nicht auf der ganzen Länge dicht anliegt, was auch häufig geschieht. Die Bürette wird bis an den Nullstrich mit der Probestoffigkeit gefüllt, was die erste Schwierigkeit ist. Man hält die Bürette in der linken Hand, und giesst aus der in der rechten Hand gehaltenen Flasche hinein. Durch mehrmaliges Ausgiessen und Wiedereingiessen entfernt man das Zuviel und giebt das Zuwenig zu, bis das Einstehen stattfindet. Mit einer kleinen Hülfpipette kommt man schneller zum Ziele, hat aber noch ein zweites Gefäss beschmutzt. Vielleicht ist es das Kürzeste, die Flüssigkeit aus einer genügend weiten Pipette zu füllen. Da diese Büretten meist nur 22 bis 25 CC. fassen, und auch nicht wohl mehr fassen können, wenn sie nicht zu dick werden und die Striche zu dicht kommen sollen, oder wenn sie nicht zu lang und dadurch unhandlich werden sollen, so ist das mehrmalige Wiederholen des Vollfüllens bei derselben Operation eine Mühe, für welche man kein Aequivalent hat. Man fasst nun die strichvolle Bürette in die rechte Hand in der Mitte ihrer Länge und neigt sie gegen das Glas, worin die zu prüfende Substanz ist. Man sieht nun bald die Flüssigkeit in dem engen Rohre wegen der Capillarität der engen Röhre höher steigen, den

Gay-Lussac's Bürette.

Gipfel der Ausgussröhre übersteigen und mit Beschleunigung in die Spitze eilen und ausfliessen. Die ersten Tropfen fallen meist rasch hinter einander. Indem man mit der linken Hand das Glas schwenkt, fährt man fort, mit der rechten Hand die Bürette zu neigen und Tropfen einfliessen zu lassen. Ein nicht zu vermeidender Uebelstand ist es, dass man die Flüssigkeit und die Bürette nicht gut zugleich beobachten kann. Während man die Flüssigkeit scharf beachtet, kann die Bürette zurückfliessen oder ein Tropfen verschüttet werden. Fliesst die Bürette zurück und man ist bereits nahe an die Grenze der Zersetzung vorgeschritten, so erfordert das Anlaufenlassen die grösste Vorsicht und Uebung, dass nicht unvor-

Fig. 23.



Gay-Lussac's Bürette
mit Fuss und Blaserohr.

gesehener Weise zwei oder drei Tropfen zugleich einlaufen, ehe man Zeit gehabt hat, die Wirkung zu beobachten. In diesem Stadium verunglücken Analysen oder lassen das Gefühl einer Unsicherheit zurück. Das Anlaufenlassen ist um so schwieriger, je weiter die Bürette ausgeleert ist. Nicht selten geschieht es, dass in der Spitze der Giessröhre ein Tropfen sitzen bleibt, welcher das Ausfliessen ganz verhindert. Gewöhnlich sucht man ihn in die Röhre hineinzublasen, indem man die Bürette so hält, dass die Ausflussöffnung oben ist. Dabei gehen meistens Spritzen des Tropfens verloren.

Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und zugleich der Bürette, die sonst in Ecken und Glascylindern gefährlich steht, einen festen Stand zu geben, habe ich das obere Ende mit einer Blaseröhre und das untere mit einem hölzernen Fuss versehen (Fig. 23). Es hat das Instrument dadurch bedeutend an Brauchbarkeit gewonnen.

Die in einem gebohrten Kork luftdicht stehende, leicht drehbare Blaseröhre, welche mit der Ausgussröhre in Bezug auf die Achse des Instruments gewöhnlich einen rechten Winkel bildet, hat eine Länge von 250^{mm}. Man kann sie während des Versuchs bequem im Munde halten, und das Auslaufen der Tropfen reguliren, auch durch Blasen einen vollen Strahl ausfliessen lassen. Durch schwaches Ansaugen bringt man den in der Ausflussspitze hängenden Tropfen, welcher die Beweglichkeit der Säule in der engen Röhre hindert, zurück in diese Röhre, wodurch die Mündung

frei wird, und das Anlaufenlassen hat nicht mehr die geringste Schwierigkeit, selbst wenn die Bürette schon weit entleert ist. Nebenbei ist die in der Bürette befindliche Flüssigkeit gegen Verdunstung und Staub geschützt.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Arbeit hat die Länge des frei herabgehenden Theiles der Giessröhre. Je kürzer derselbe ist, desto mehr muss man die ganze Röhre neigen, ehe man ihren Inhalt ausgeleert hat, desto grössere Gefahr ist vorhanden, dass man Flüssigkeit aus dem weiten Theile der Röhre verschütte. Je länger dieser Theil ist, desto weniger Gefahr des Verschüttens, allein mit desto grösserer Beschleunigung sinkt die Flüssigkeit beim Anlaufenlassen, indem dieser herabgehende Theil als Heber wirkt.

Wenn in Fig. 24 der Schnabel der Ausgussröhre nur bis *a* geht, so wird sich bei der angenommenen Neigung die Hauptröhre bis *a'* entleeren; wenn dagegen der Schnabel die Länge bis *b* hat, so wird sich die Bürette bis *b'* ausleeren.

Fig. 24.



Tiefe des Ausleerens.

Lässt man die Bürette anlaufen, so muss man sie viel horizontaler halten, ehe die Flüssigkeit über den Bogen der Giessröhre hinübergeht; dann aber senkt sie sich um so rascher, je länger dieser Schenkel ist, und man muss die Bürette wieder bedeutend aufrichten. Um die Bürette in der ersten Voraussetzung ganz auszuleeren, müsste man sie neigen, wie in Fig. 25, in der zweiten Voraussetzung wie in Fig. 26. Es ist aber entschieden ein

Fig. 25.



Fig. 26.



Neigung der Büretten, beim Entleeren.

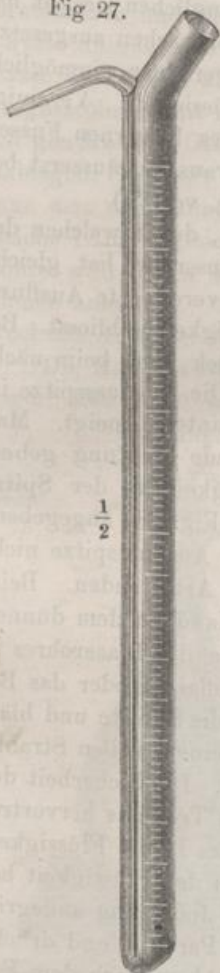
Vorzug, wenn man weniger zu neigen hat, weil weniger Gefahr des Verschüttens vorhanden ist. Wollte man dies nicht so ängstlich vermeiden, so hätte man gar keine besondere Giessröhre nothwendig, sondern könnte sich einer einfachen Röhre bedienen, mit welcher jedoch Niemand arbeiten möchte.

Das Verbinden der engen Röhre mit der weiten durch Kautschuk oder Kork ist ein Behülfniss, was nicht anzurathen ist. In diesem Falle ist es zweckmässiger, die Quetschhahnbürette anzuwenden, da der Gebrauch von übermangansaurem Kali ebenfalls ausgeschlossen ist.

Die Zerbrechlichkeit der äusseren dünnen Giessröhre hat Geisler in Bonn veranlasst, diese Röhre in die weite hineinzulegen (Fig. 27).

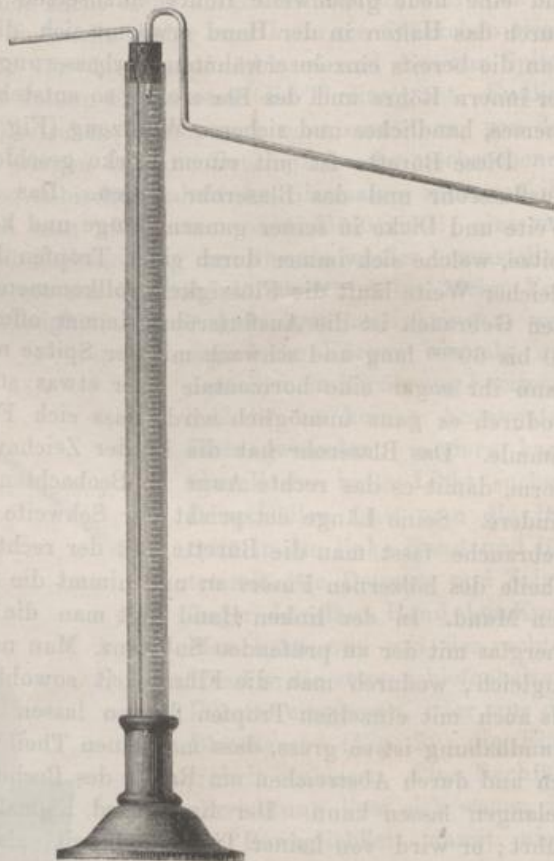
Die Hauptröhre ist verengert und seitlich in einen Hals aufgebogen. An dem Buge zwischen Hals und Röhre geht die Giessröhre durch. Das

Fig. 27.



Geisler's Bürette.

Fig. 28.



Handbürette mit Blaserohr.

äussere Stück ist stark von Glas, das in die Röhre hineingebrachte Stück ist sehr dünn von Glas, hat aber dasselbe Lumen wie das äussere Stück. Die Anfertigung dieser Röhren fordert eine sehr geschickte Hand. Die Enge der Giessröhre erlaubt, mit Leichtigkeit aus jeder Lage und bei jeder Füllung der Bürette tropfenweise anzugiessen, allein das Ausgiessen dauert dann etwas lange. Es wird vorgeschlagen, die Hauptmasse der Flüssigkeit aus dem schiefen Halse der Röhre auszugliessen und den Schluss der Arbeit mit Tröpfeln zu machen. Die Giessröhre geht bis nahe auf den Boden in das schief abgestutzte Ende der Bürette. Man kann

sehr vollständig ausgiessen; da aber die Theilung nicht bis auf den Boden der Röhre gehen kann, so muss man früher mit Ausgiessen aufhören, das Verbrauchte notiren und frisch auf Null anfüllen.

Ohne Blaserohr ist auch diese Bürette sehr unbequem im Gebrauch.

Die Gay-Lussac'sche Bürette in ihrer ursprünglichen Gestalt hat mehrere Mängel. Die äussere Röhre ist sehr dem Zerbrechen ausgesetzt, und eine neue gleichweite Röhre anzusetzen ist geradezu unmöglich. Durch das Halten in der Hand erwärmt sich die Flüssigkeit. Vereinigt man die bereits einzeln erwähnten Verbesserungen des hölzernen Fusses, der innern Röhre und des Blaserohrs, so entsteht daraus ein äusserst bequemes, handliches und sicheres Werkzeug (Fig. 28 a. vor. S.).

Diese Bürette ist mit einem Korne geschlossen, durch welchen das Ausflussrohr und das Blaserohr gehen. Das Ausflussrohr hat gleiche Weite und Dicke in seiner ganzen Länge und keine verengerte Ausflussspitze, welche sich immer durch einen Tropfen Flüssigkeit schliesst. Bei gleicher Weite läuft die Flüssigkeit vollkommen zurück, und beim nächsten Gebrauch ist die Ausflussröhre immer offen. Die Ausflussspitze ist 50 bis 60^{mm} lang und schwach mit der Spitze nach unten geneigt. Man kann ihr sogar eine horizontale oder etwas steigende Richtung geben, wodurch es ganz unmöglich wird, dass sich Flüssigkeit an der Spitze sammle. Das Blaserohr hat die in der Zeichnung (Fig. 28) angegebene Form, damit es das rechte Auge im Beobachten der Ausflussspitze nicht hindere. Seine Länge entspricht der Sehweite des Arbeitenden. Beim Gebrauche fasst man die Bürette mit der rechten Hand an dem dünnen Theile des hölzernen Fusses an und nimmt die Spitze des Blaserohres in den Mund. In der linken Hand hält man die Kochflasche oder das Becherglas mit der zu prüfenden Substanz. Man neigt die Bürette und bläst zugleich, wodurch man die Flüssigkeit sowohl in einem vollen Strahle, als auch mit einzelnen Tropfen fliessen lassen kann. Die Sicherheit der Handhabung ist so gross, dass man einen Theil eines Tropfens hervortreten und durch Abstreichen am Rande des Becherglases in die Flüssigkeit gelangen lassen kann. Der Kork wird niemals von der Flüssigkeit berührt; er wird von keiner Titrirflüssigkeit, als der Jodlösung angegriffen. In diesem besondern Falle tränkt man ihn mit Paraffin, und drückt ihn noch warm und weich in die Bürette ein, wodurch er nach dem Erkalten eine genau passende Gestalt angenommen hat. Die Körke können vier bis fünf Jahre und noch länger im Gebrauche bleiben, ohne gewechselt zu werden. Das Einsetzen der dünnen Röhren muss mit grosser Vorsicht geschehen, um sie nicht zu zerbrechen. Das Blaserohr kann beliebig gewechselt werden, da es auf die Theilung keinen Einfluss hat. Dagegen muss das Ausflussrohr möglichst conservirt werden, weil die Theilung damit aufs Innigste zusammenhängt. Das Ausflussrohr, im Innern der Röhre, ist an sich schon gegen äussere Verletzungen geschützt, nur seine freie Spitze kann abgebrochen werden. In diesem Falle bietet die hier beschriebene Construction vor der Gay-Lussac'schen Bürette folgende

Vorzü
oder
die B
gleich
die B
herau
Büret
Dieser
Ausgu
lich g
umbie
kann
gleich
Röhre
Lume
broch
züge.

verrie
bleib
flussr
nicht
leont
gend
einen

Vorzüge dar. Man kann aus einer calibrischen dünnen Glasröhre sich ein oder zwei gleich grosse Stücke zum Ersatz auf Seite legen, wobei man die Bürette am Fuss mit einer Nummer bezeichnet, und die Glasröhren in gleicher Weise. Im Falle des Zerbrechens kann man ein- oder zweimal die Bürette wieder herstellen. Man kann aber auch die Blaseröhre etwas herausziehen und zur Spitze umbiegen, wobei nur der untere Theil der Bürette unbrauchbar würde, wo die Ausflussröhre nicht mehr hineinreicht. Dieser Theil kann aber auch nicht mehr ausgeleert werden, weil eben die Ausgussröhre nicht mehr eintaucht. Oder man kann ein Stückchen ziemlich gleichweiter Glasröhre vor der Lampe anblasen und dies zur Spitze umbiegen, da dieser Theil keinen Einfluss auf die Theilung hat. Endlich kann man aus dünnen calibrischen Röhren eine neue aussuchen, von der gleiche Längen gleichviel wiegen wie die Bruchstücke der zerbrochenen Röhre, weil es nur auf den cubischen Inhalt der Glasmasse, nicht auf ihr Lumen ankommt. So hat man vier verschiedene Hülfsmittel, eine zerbrochene Ausflussröhre mit Beibehaltung der Bürette wieder herzustellen.

Die Handbürette hat vor der Quetschhahnbürette einige kleine Vorzüge. Man kann alle Flüssigkeiten ohne Ausnahme hineinbringen, weil

Fig. 29.



Blaseflasche.

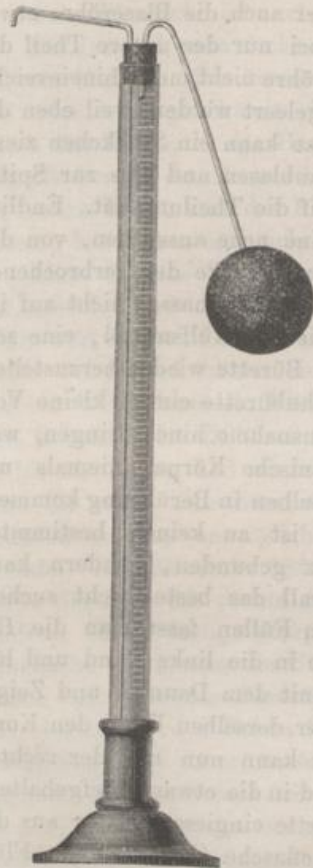
organische Körper niemals mit denselben in Berührung kommen; man ist an keinen bestimmten Platz gebunden, sondern kann überall das beste Licht suchen. Beim Füllen fasst man die Bürette in die linke Hand und lüftet mit dem Daumen und Zeigefinger derselben Hand den Kork. Man kann nun mit der rechten Hand in die etwas schiefgehaltene Bürette eingiessen, oder aus der Blaseflasche (Fig. 29) die Flüssigkeit einblasen. Eine Nachfüllvorrichtung lässt sich wegen ihrer Beweglichkeit damit nicht verbinden.

Endlich lässt sich das Ausblasen der Flüssigkeit statt mit dem Munde auch durch die Hand

verrichten, und es entsteht so eine immer ruhig auf ihrem Platze verbleibende und deshalb eigentliche Stehbürette (Fig. 28 a. f. S.). Das Ausflussrohr geht wie bei allen bis nahe auf den Boden der Bürette, jedoch nicht ganz, um etwa abgesetzte Stoffe, wie Manganoxyd in der Chamäleonflüssigkeit, nicht mit aufzutreiben. Der aus der Bürette hervorragende Theil des Ausflussrohres steigt etwas in die Höhe und dann mit einem kleinen Bug senkrecht nach unten. Die zurückfliessende Flüssig-

keit gelangt deshalb immer in die Bürette und verstopft niemals die Ausflussöffnung. Das Blaserohr geht luftdicht, wie die Ausflussröhre, durch

Fig. 30.



Stehbürette.

keine Kugel, je nach der Grösse der Bürette von 60 bis 80^{mm} Durchmesser, verbunden. Zu solchen Kugeln benutzt man die den Kindern als Spielzeug dienenden Kautschukbälle. Es giebt solche, welche ganz geschlossen sind, und andere die eine Oeffnung haben. Man wählt die ersteren. An der Stelle, wo der Kautschukball geschlossen ist, hat er im Innern einen dicken Knopf von Kautschuk. Diesen benutzt man, um das Loch für die Glasröhre durchzubohren. Die Herstellung dieses Loches gelingt nicht leicht und kann nicht wohl ohne Drehbank ausgeführt werden. Man bringt eine dünne Blechröhre von der Dicke der Glasröhre auf der Drehbank zum centralen Umlaufen, und schärft ihren Rand mit der Feile wie einen Korkbohrer. Nun befeuchtet man die Röhre stark mit Speichel, lässt sie rasch umlaufen, und hält den dicken Kautschukknopf der Kugel central dagegen. Die Röhre schneidet so ein vollkommen rundes Loch in den Ballen und das ausgeschnittene Stück bleibt gewöhnlich in der Blechröhre sitzen. Nun bohrt man in gleicher Weise ein zweites Loch seitlich in den Ball, das auf der Kugel gerade 90 Grad von dem ersten Loche entfernt liegt. Die Kugel kittet man mit Schellack an die Glasröhre, indem man das seitliche Loch so richtet, dass es am vordern Theile der Kugel sich befindet. Beim Gebrauche stellt man die Bürette, wie in der Zeichnung, mit der Kugel rechts, fasst diese mit der rechten Hand und schliesst mit dem Daumen das seitliche Loch. Drückt man nun die Kugel zusammen, so dringt die in ihr enthaltene Luft in die Bürette, und die Flüssigkeit steigt in die Ausflussröhre. Das Becherglas mit dem Versuche hält man in der linken Hand.

Man kann eben sowohl einen vollen Strahl als einzelne Tropfen hervortreiben, ja man kann auch hier Theile eines Tropfens hervordrängen und an dem Becherglase abstreichen. Sobald man die Kugel loslässt, so

sink
durch
ein, a
Kuge
Flüss
Druck
rette
der A
keine
als w
her st
Büret
beide
dificat
queme
kann
leonlö
dass r
sigkeit
richte
Zusan
unbra

muss,
mit de
A

sinkt die Flüssigkeit in dem Ausflussrohre zurück, die Kugel dehnt sich durch ihre Elasticität wieder aus, und saugt nun so viel Luft von aussen ein, als Flüssigkeit herausgetrieben wurde. Das seitliche Loch in der Kugel dient also eigentlich zum Luftschöpfen und um schliesslich alle Flüssigkeit aus der Bürette auszutreiben, und ferner, damit keinerlei Druck auf die Flüssigkeit der Bürette beim Ablesen stattfindet. Diese Bürette ist ungemein bequem. Nicht selten trennt sich die Flüssigkeit in der Ausflussröhre beim Zurücksinken. Dies hat aber auf die Ablesung keinen Einfluss, weil die Summe der getrennten Theile nicht grösser ist, als wenn sie zusammenhängend wegen ihrer Capillarität 10 bis 15^{mm} höher stände als in der Bürette selbst; denn unter diesem Umstande ist die Bürette auch graduirt worden. Bei längerem Stehenlassen kann man die beiden Oeffnungen auch verschliessen. Zu grossen Büretten ist diese Modification vorzuziehen, zu kleinen Büretten scheint die Blasebürette bequemer. Alle Theile beider Büretten sind vollkommen zugänglich; man kann die Röhren mechanisch und chemisch reinigen, was bei der Chamäleonlösung durchaus nothwendig ist. Die Stehbürette hat den Vorzug, dass man gleich nach beendigtem Versuche ablesen kann, weil die Flüssigkeit an ihren Wänden immer abläuft, und nicht etwa nach dem Aufrichten der schiefgehaltenen Bürette die anfängliche Ablesung sich durch Zusammenlaufen um 0,1 bis 0,2 CC. vermindert.

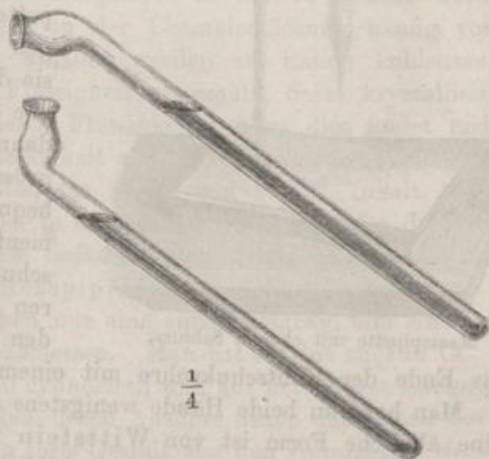
Die sogenannte englische Bürette, Fig. 31, ist ganz schlecht und unbrauchbar, weil sie zum Ausfliessen zuletzt horizontal gehalten werden

Fig. 31.



Englische Bürette.

Fig. 32.



Kersting's Bürette.

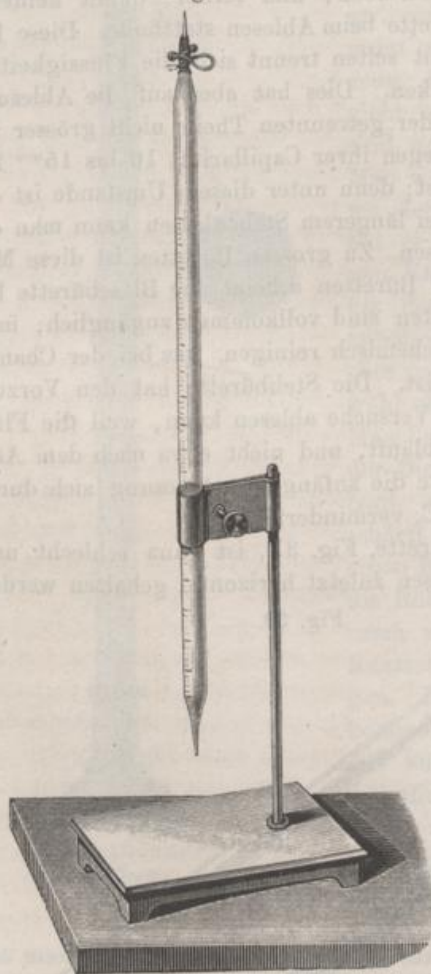
muss, und weil man sie am Kopfe mit der vollen Hand halten muss, um mit dem Daumen das weite Ende zu verschliessen.

Auch die Bürette von Kersting, Fig. 32, hat keinen Beifall gefun-

den. Sie kann weder mit der Blaseburette noch Stehburette entfernt verglichen werden.

Eine Pipette oder Burette mit Quetschhahnschluss am oberen Ende ist Fig. 33 abgebildet. Sie hat den Zweck, die Berührung der Flüssig-

Fig. 33.



Maasspipette mit oberem Schluss.

keit mit dem Kautschuk zu vermeiden, was bei Chamäleon von Wichtigkeit ist. Durch leises Drücken des Quetschhahns geht Luft ein und Flüssigkeit fliesst aus. Ich habe diese Form nicht bequem finden können. Es ist schwer, so leise zu drücken, dass nur Tropfen ausfliessen, und wider Willen kommt oft ein Strahl. Man kann diese Pipette nicht gefüllt stehen lassen, weil bei dem besten Schlusse durch Temperatur- und Luftdruckveränderungen Tropfen fallen. Bei Erschütterungen fliessen Tropfen aus und Luftblasen steigen auf, die gerade im Chamäleon lange stehen bleiben. Je mehr Luft die Pipette enthält, also gerade gegen Ende der Operation, folgt sie dem Willen am wenigsten, wie das ganz natürlich ist, da dann die Elasticität der Luft den grössten Einfluss hat. Etwas bequemer wird dieses Instrument, wenn man die Kautschukröhre bis nach der unteren Spitze verlängert, hier den Quetschhahn anbringt, und das Ende der Kautschukröhre mit einem capillaren Glasröhrchen endigt. Man hat nun beide Hände wenigstens dicht bei einander.

Eine ähnliche Form ist von Wittstein für die Chamäleonburette vorgeschlagen worden. Die oben abgeschliffene Röhre soll durch eine Glasröhre geschlossen werden, welche mit Butter beschmiert ist, und durch Verschieben der Glasplatte soll man so viel Luft eintreten lassen, als Flüssigkeit herauskommen soll. Das wird wohl Niemand gelingen, und aus der Beschreibung Wittstein's selbst sieht man, dass ihm diese Burette auch nicht parirt hat.

keit mit dem Kautschuk zu vermeiden, was bei Chamäleon von Wichtigkeit ist. Durch leises Drücken des Quetschhahns geht Luft ein und Flüssigkeit fliesst aus. Ich habe diese Form nicht bequem finden können. Es ist schwer, so leise zu drücken, dass nur Tropfen ausfliessen, und wider Willen kommt oft ein Strahl. Man kann diese Pipette nicht gefüllt stehen lassen, weil bei dem besten Schlusse durch Temperatur- und Luftdruckveränderungen Tropfen fallen. Bei Erschütterungen fliessen Tropfen aus und Luftblasen steigen auf, die gerade im Chamäleon lange stehen bleiben. Je mehr Luft die Pipette enthält, also gerade gegen Ende der Operation, folgt sie dem Willen am wenigsten, wie das ganz natürlich ist, da dann die Elasticität der Luft den grössten Einfluss hat. Etwas bequemer wird dieses Instrument, wenn man die Kautschukröhre bis nach der unteren Spitze verlängert, hier den Quetschhahn anbringt,

Saugr
Pipet
ausla
zu de
alle i
unbed
muss
woran
säure
steht.
zum
20mm
stens
nicht
Flasch
gröss
derso
ist),
von
verst
weni

Weit
dünn
sen

ein

Sie
regu

150

Aus
The
klei

Die Pipetten.

Unentbehrlich und sehr die Arbeit abkürzend sind die Pipetten oder §. 5. Saugröhren. Die Flüssigkeit wird aus den Gefässen unmittelbar in die Pipetten gesaugt, und durch den Druck des Zeigefingers der rechten Hand auslaufen gelassen. Die Pipetten müssen in einer bestimmten Beziehung zu den Standgefässen der titrirten Flüssigkeit stehen, nämlich dass sie alle in dieselben bis nahe an den Boden eintauchen können. Nichts ist unbequemer, als wenn die Pipetten unten weite Gefässe haben. Man muss dann die Flüssigkeit jedesmal in ein weiteres Gefäss ausgiessen, woraus Verdunstung und grössere Concentration, Absorption von Kohlensäure, Verlust von Ammoniak, in jedem Falle aber unnütze Mühe entsteht. Ich möchte also voraus annehmen, dass die Weite des Halses der zum Aufbewahren der titrirten Flüssigkeiten bestimmten Flaschen 18 bis 20^{mm} betrage, und dass die Pipette höchstens 15^{mm} dick sei, oder wenigstens eine untere Saugspitze habe, die bei einer Länge von 170 bis 180^{mm} nicht dicker als 15^{mm} ist. Man wird alsdann die Flüssigkeiten aus allen Flaschen in der grössten Reinheit herausziehen können. Dies bietet die grössten Vortheile dar.

Beim Ausgiessen der Flüssigkeiten in weitere Gefässe werden Niederschläge (wie ein solcher in der Chamäleonlösung häufig vorhanden ist), aufgerührt, ätzende Alkalien werden am Rande kohlensauer und von der vorbeilaufenden Flüssigkeit abgespült, Salze krystallisiren und verstärken die vorbeirinnende Flüssigkeit. Alles dies findet nicht statt, wenn man die ruhende Flüssigkeit aus der stillstehenden Flasche aufsaugt.

Die kleineren Pipetten bis zu 20 und 25 CC. Inhalt gehen ohne Weiteres mit ihrem Körper in die Flaschen und bedürfen deshalb keiner dünneren Röhre unter dem Gefässe. Man unterscheidet auch unter diesen Vollpipetten und Messpipetten.

Die Vollpipetten haben nur eine einzige Marke, und sind bestimmt, ein bestimmtes Volum abzumessen. Man hat sie bis zu 150 CC.

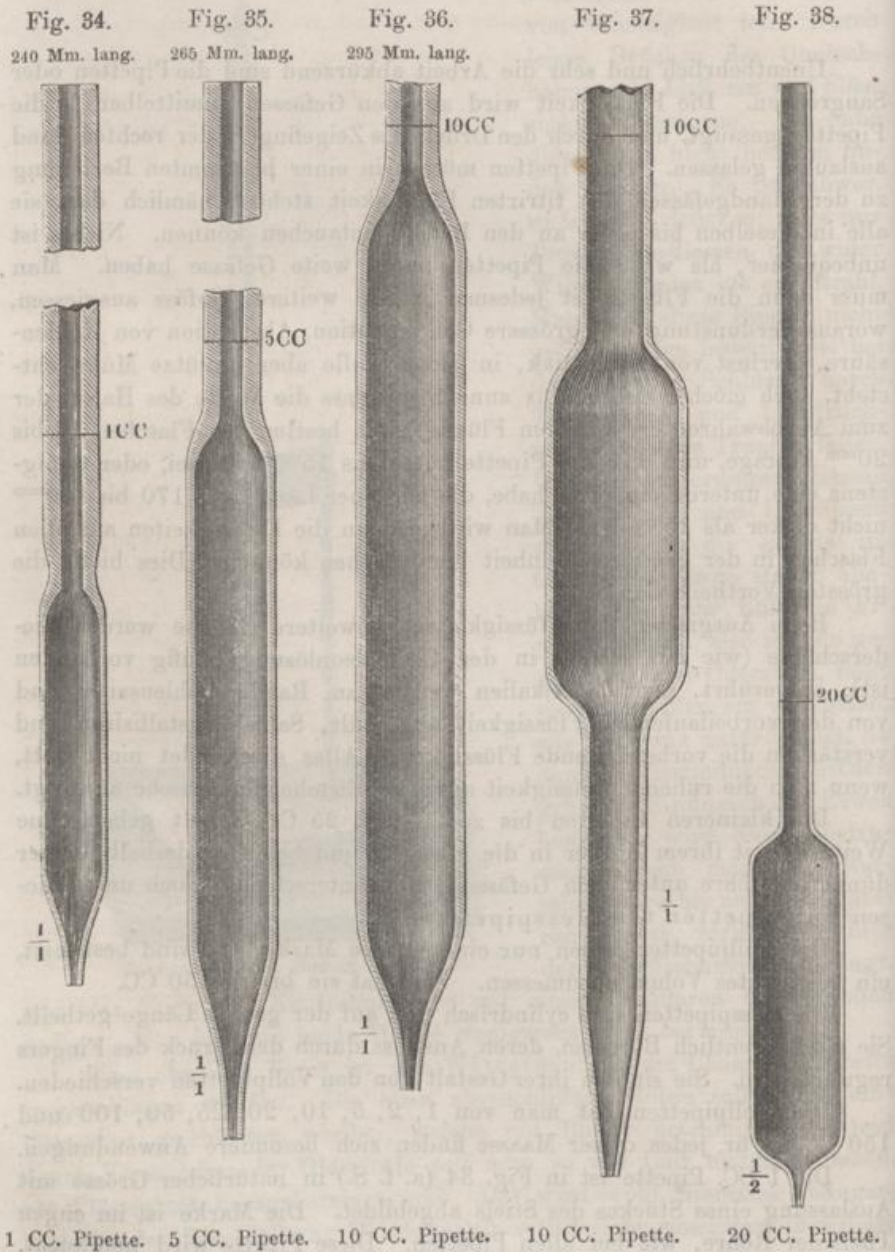
Die Messpipetten sind cylindrisch und auf der ganzen Länge getheilt. Sie sind eigentlich Büretten, deren Ausfluss durch den Druck des Fingers regulirt wird. Sie sind in ihrer Gestalt von den Vollpipetten verschieden.

Die Vollpipetten hat man von 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 und 150 CC. Für jedes dieser Maasse finden sich besondere Anwendungen.

Die 1 CC. Pipette ist in Fig. 34 (a. f. S.) in natürlicher Grösse mit Auslassung eines Stückes des Stiels abgebildet. Die Marke ist im engen Theil der Röhre, wie bei allen Pipetten. Diese Pipette wird gebraucht, kleine Mengen concentrirter Flüssigkeiten, Eisessig, Essigäther, Säuren,

Ammoniak, deren specif. Gewicht man kennt, statt zu wägen, zu messen, und dann das absolute Gewicht daraus zu berechnen.

Die 5 CC. Pipette, Fig. 35, hat dieselbe Form; sie wird zum selben Zwecke bei verdünnteren Flüssigkeiten angewendet, wie bei gemeinem Essig.



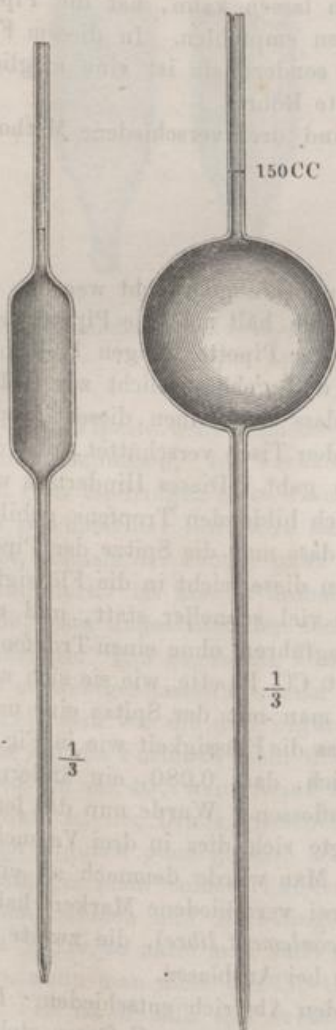
Die 10 CC. Pipette (Fig. 36) dient schon zum Richtigstellen von Probenflüssigkeiten. Man muss davon mindestens zwei Stück ganz gleiche haben.

Die 20 CC. Pipette kann bei gleicher Dicke die doppelte Länge von Fig. 36 haben.

Eine schlechte Form, welche die thüringischen Glasbläser viel anfertigen, ist in Fig. 37 dargestellt. Das Gefäss ist schon zu dick, um in die meisten Flaschen hineinzukommen, und die Eintauchspitze zu kurz.

Fig. 39.

Fig. 40.



25 CC. Pipette.

Grosse Pipette.

Eine ebenfalls fehlerhafte Form der 20 CC. Pipette ist in Fig. 38 in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse dargestellt. Das Gefäss ist schon 23^{mm} dick und kann in keine gewöhnliche Flasche mehr eingebracht werden.

Von hier an müssen die Pipetten mit langer Eintauchspitze verfertigt werden.

Die 25 CC. Pipette, welche in Fig. 39 in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse abgebildet ist, hat ein 26^{mm} weites Gefäss und eine 190^{mm} lange Tauchspitze.

Die 50 CC. Pipette hat die Tauchspitze ebenso lang, dagegen das Gefäss ungefähr 37^{mm} dick und 60^{mm} lang.

Die 100 CC. Pipette hat das Gefäss entsprechend weiter und länger.

Die 150 CC. Pipette, welche man zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern anwendet, hat eine 70^{mm} dicke Kugel aus starkem Glase geblasen und mit Röhren an beiden Seiten verlängert (Fig. 40).

Alle diese Pipetten dienen dazu, ein ganzes bestimmtes Maass von einer Flüssigkeit herauszunehmen. Dadurch ist in vielen Fällen eine grosse Abkürzung der Arbeit erreicht. Gesetzt, man wolle in einer Flüssigkeit mehrere Bestandtheile in einzelnen Operationen bestimmen. Man bringt dann die Flüssigkeit in eine Messflasche, welche z. B. 500 CC. bis an eine Marke fasst. Man ergänzt das Volum mit destillirtem

Wasser bis zur Marke; saugt man nun mit einer Pipette 100 CC. heraus, so hat man darin genau den fünften Theil der in der ganzen Flüssigkeit

enthaltenen Stoffe; man kann darin den einen Bestandtheil bestimmen, und behält noch genau $\frac{4}{5}$ der Flüssigkeit zu anderen Versuchen übrig. Um dasselbe zu erreichen, hätte man mindestens zwei Wägungen mit schweren Glasgefässen machen müssen, und dann doch den herausgenommenen Theil nur in einem bekannten, aber nicht einfachen Verhältniss erhalten. Regelmässige Verdünnungen bei Prüfung von Reactionserscheinungen werden am sichersten und leichtesten mit Pipetten bewirkt.

Die Leichtigkeit, womit man aus einer Flasche Flüssigkeit, ohne sie zu bewegen, herausnehmen kann, die Schärfe, womit man diese Flüssigkeit aus der Pipette tropfenweise rinnen lassen kann, hat die Pipette schon lange zur Ausführung von Analysen empfohlen. In diesem Falle hat die Pipette kein erweitertes Gefäss, sondern sie ist eine möglichst cylindrische, von oben nach unten getheilte Röhre.

Bei Handhabung der Vollpipetten sind drei verschiedene Methoden des Auslaufenlassens im Gebrauch.

- 1) Freies Auslaufen,
- 2) Auslaufen mit Abstrich,
- 3) Ausblasen.

Die Pipette muss nach demselben Grundsatz gebraucht werden, wonach sie geaicht ist. Bei der ersten Methode hält man die Pipette senkrecht und lässt ruhig ablaufen. Die in der Pipette hängen bleibenden Tropfen werden mit ihr zurückgezogen und gehören nicht zur Arbeit. Diese Methode hat das Unangenehme, dass man einen dieser Tropfen leicht beim Entfernen der Pipette über den Tisch verschüttet, und dass das Ausfliessen gegen Ende sehr langsam geht. Dieses Hinderniss wird durch die Cohäsion des an der Spitze sich bildenden Tropfens gebildet. Nimmt man diese Cohäsion dadurch weg, dass man die Spitze der Pipette an die nasse Wand anhält, oder dass man diese leicht in die Flüssigkeit eintaucht, so findet das letzte Ausrinnen viel schneller statt, und man kann die gut entleerte Pipette beliebig wegführen, ohne einen Tropfen zu verlieren. Fig. 41 zeigt die Spitze der 10 CC. Pipette, wie sie sich nach dem freien Abfliessen gestaltet. Berührt man mit der Spitze eine nasse Glasfläche, so rinnt so viel Wasser aus, dass die Flüssigkeit wie in Fig. 42 erscheint. Bei einem Versuche zeigte sich, dass 0,080, ein andermal, dass 0,0825 Grm. Wasser von 14° R. nachflossen. Wurde nun das letzte Wasser aus Fig. 42 ausgeblasen, so zeigte sich dies in drei Versuchen 0,0205, 0,0175 und 0,017 Grm. schwer. Man würde demnach an einer Pipette für dieselbe Menge Flüssigkeit drei verschiedene Marken haben können; die oberste bei freiem Ausfluss (*écoulement libre*), die zweite bei Abstrich an eine nasse Wand, die unterste bei Ausblasen.

Ich habe mich in allen Fällen für den Abstrich entschieden. Das Ausblasen ist unbequem, weil man sich häufig bei grossen Gefässen stellen müsste, um mit dem Munde an die Pipetten zu kommen, und das freie Ausfliessen geht zu langsam vor sich. Man halte deshalb die Spitze der im Auslaufen begriffenen Pipette in die Flüssigkeit hinein, und ziehe sie

nachher langsam heraus; oder bei grösserer Eile blase man den Inhalt aus, und tupfe die Spitze noch einmal ein, wenn keine andere als die ausfliessende Substanz in der Flasche vorhanden ist.

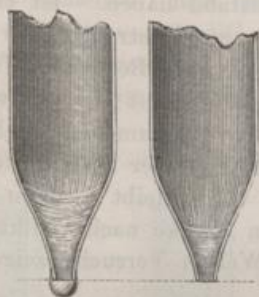
Es ist nun auch noch die Gestalt der Saugespitze näher zu betrachten. Man hat dafür drei verschiedene Formen angenommen: 1) erweitert, Fig. 43, 2) cylindrisch, Fig. 44 und 3) eingezogen, Fig. 45.

Fig. 41. Fig. 42.

Fig. 43.

Fig. 44.

Fig. 45.



Freies Ausfliessen. Ausfliessen mit Abstrich.



Oberes Ende der Pipette.

Die Pipette wird oben durch den Druck des Zeigefingers der rechten Hand geschlossen. Im Verhältniss, als man Luft zwischen Zeigefinger und Glas eindringen lässt, rinnt unten die Flüssigkeit ab. Bei der grossen Düntheit der Luft wird ausser in dem Falle, dass man voll ablaufen lässt, niemals der Finger ganz aufgehoben, sondern nur der Druck etwas vermindert. Es kommt deshalb darauf an, dass man den Druck so stark gebe, dass ungeachtet der senkrecht hängenden Wassersäule keine Luft eindringe. Ein gegebener Druck wird aber auf jedem einzelnen Punkte um so weniger lasten, je mehr Punkte es sind, worauf er sich vertheilt. Vergleichen wir die drei Figuren 43 bis 45, so sehen wir deutlich, dass man auf die Form 43 mehr drücken müsse als auf 44, und darauf wieder mehr als auf 45, wenn keine Luft eindringen soll. An jedem einzelnen Punkte ist der Druck, welcher das Eindringen der Luft verhindert, bei allen Figuren ganz gleich, allein bei Fig. 43 sind wegen des grösseren Umfanges mehr solcher Punkte zu belasten. Man hält die Pipette zwischen Daumen und Mittelfinger. Drückt man mit dem Zeigefinger auf die Spitze, so muss man auch mit Daumen und Mittelfinger stärker pressen, wenn man nicht die Pipette durch die Hand durchschieben will.

Es ist deshalb das Arbeiten mit weit geöffneten Pipetten sehr anstrengend, da man an zwei Stellen mehr Kraft anwenden muss. Ich habe in allen Fällen an meinen Pipetten die obere Spitze nach Fig. 45 verengert und finde, dass die Leichtigkeit der Handhabung damit wesentlich gewinnt. Selbst hohe Pipetten schliessen dadurch ganz luftdicht, und

halten ohne Anstrengung der rechten Hand die Flüssigkeit vollkommen zurück. Wenn die Hand durch starkes Arbeiten rissig geworden ist, so gelingt es gar nicht, auf einer weitrandigen Pipette einen Schluss zu gewinnen. Es sind alsdann so viele Risse über dem Glasrande, dass unvermeidlich immer Luft eindringt. Bei einem engeren Rande findet sich noch eine genügend grosse glatte Stelle der Oberhaut. Die eingezogene Spitze ist auch zum Ansaugen bequemer.

Die Spitze des Fingers, welche auf die Spitze der Pipette aufgelegt wird, muss einen gewissen Feuchtigkeitszustand haben. Ist sie ganz trocken, so schliesst sie nur bei sehr starkem und anstrengendem Druck; ist sie sichtbar nass, so schliesst sie bei der leisesten Berührung luftdicht und lässt auch ohne vollkommenes Lüften keine Luft ein, in welchem Falle aber die Flüssigkeit stossweise und im vollkommenen Strahle ausläuft. Am besten streicht man die Fingerspitze über die feuchte Lippe und reibt sie einmal gegen den Daumen. Es bleibt alsdann gerade Feuchtigkeit genug zurück, um mit leichtem Drucke nach Willkür Flüssigkeit tropfenweise ausrinnen zu lassen. Wenige Versuche zeigen dies augenblicklich.

Wenn man die Pipette füllen will, so taucht man in die Flüssigkeit ein und saugt sanft in die Höhe. Hält man die Pipette zu wenig in die Flüssigkeit, so steigen Luftblasen mit auf, welche nachher hinderlich sind.

Fig. 46.



Halten der Pipetten.

Wie es immer bei Vollendung einer Analyse stattfindet, so braucht man

flüssigkeit, so steigen Luftblasen mit auf, welche nachher hinderlich sind. Saugt man zu rasch, so reisst sich Luft aus der Flüssigkeit los und bildet oben einen hinderlichen Schaum; auch kann Flüssigkeit bis in den Mund gelangen. Namentlich kann in der Kugelpipette (Fig. 40) der aufspritzende Strahl in das Mundrohr dringen. Ist das Gefäss zum Theil gefüllt, so ist diese Gefahr beseitigt. Man saugt nun bis über die Marke auf und fährt augenblicklich, während man den Mund abzieht, mit der Spitze des Zeigefingers auf die Pipette; man hält sie gerade vor sich und lässt die Flüssigkeit langsam bis an die Marke herabsinken. Die Art des Haltens ist in Fig. 46 versinnlicht. Was man dabei mit dem Zeigefinger machen muss, kann man nicht sagen, denn es ist gleichsam nur ein Wollen, ein Denken, so leise ist die Bewegung des Fingers. Soll nur ein Tropfen fallen,

es nu
ger le
einzel
vollko
man s
Arbeit

D
in Spit
E
und 20
getheil

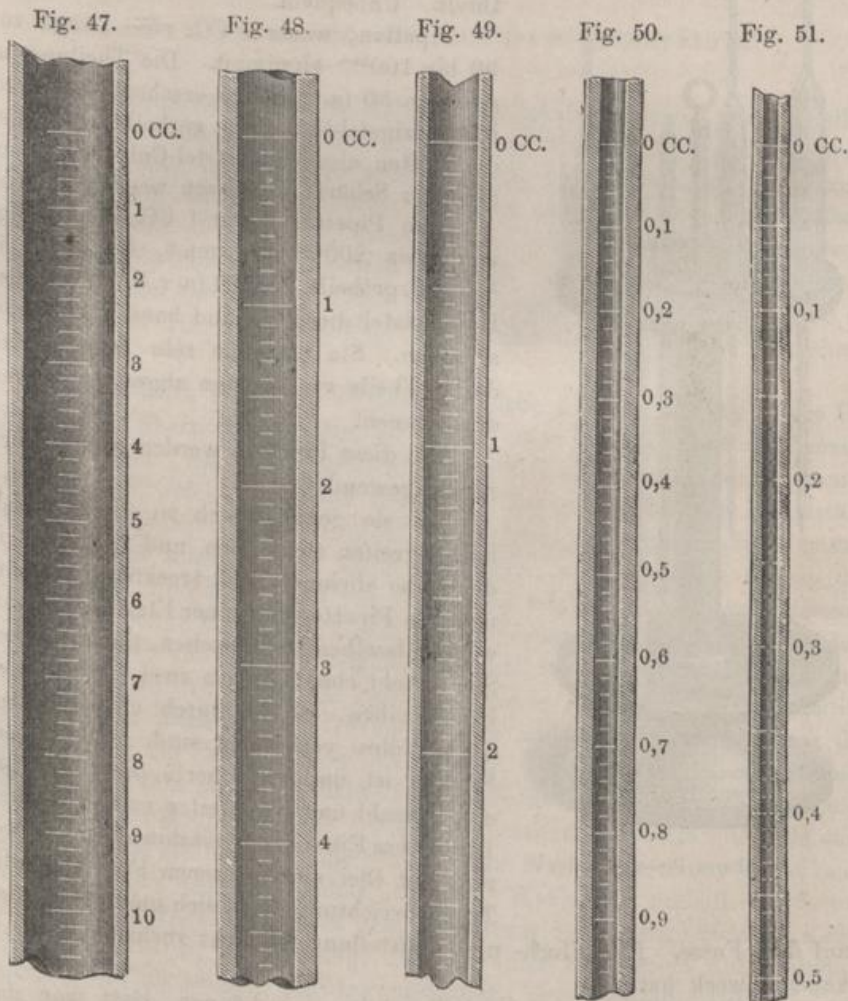
Fig

Mo

es nur zu denken und er kommt schon. Allenfalls schiebt man den Finger leise vorwärts, gelüftet wird er aber dazu niemals. Die Uebung, einzelne Tropfen ganz nach Willkür fallen lassen zu können, muss vorher vollkommen erlangt werden, und man macht Versuche mit Wasser, bis man sicher ist. Es ist nichts unangenehmer, als eine fast vollendete Arbeit durch einen unerwarteten Guss ganz zu verderben.

Die Messpipetten sind cylindrische Röhren, welche oben und unten in Spitzen auslaufen. Man hat sie von 20 CC. abwärts bis zu 1 CC.

Eine Pipette von 20 CC. Inhalt, abgestrichen, ist etwa 330^{mm} lang, und 205^{mm} lang getheilt. Jeder CC. ist 10^{mm} lang und in fünf Theile getheilt. Die Theilung ist in natürlicher Grösse in Fig. 47 abgebildet.

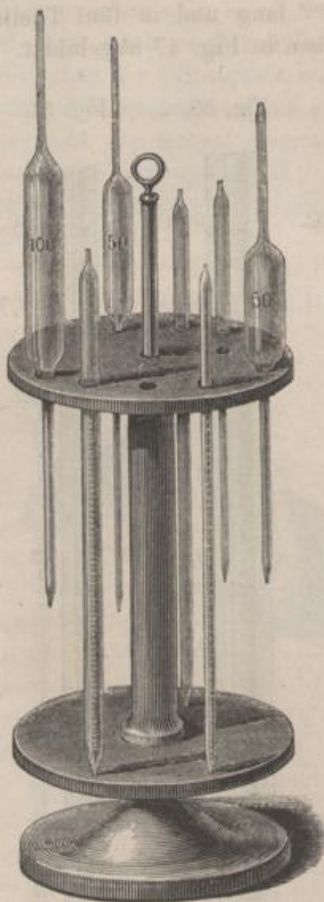


Pipettenröhren in natürlicher Erscheinung der Theilung.

Zwei Pipetten von 10 CC. Inhalt, abgestrichen, 390^{mm} lang, und 255^{mm} lang getheilt. 1 CC. ist 24^{mm} lang, in 10 Theile getheilt, und lässt sehr gut noch halbe Zehntel schätzen. Diese beiden Pipetten, welche einander ganz gleich sein müssen, dienen zu sehr vielen Arbeiten. Man vollendet damit alkalimetrische Operationen, man gebraucht sie zum Stellen der Normalflüssigkeiten.

Die Theilung ist aus Fig. 48 (a. v. S.) zu ersehen.

Fig. 52.



Drehbares Pipettenstativ.

auf dem Fusse. Eine Hoch- und Tiefstellung ist nicht vorhanden, da sie keinen Zweck hat.

Um Mess-Pipetten mechanisch reinigen zu können, lässt man das obere Ende in natürlicher Weite und schliesst es durch einen Kork mit dünner Glasröhre.

Pipetten, worin 1 CC. eine Länge von 27^{mm} einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 49 (a. v. S.) zu ersehen. Die Zehntel-Cub.-Cent. sind noch einmal in halbe getheilt. Unbequem.

Pipetten, worin 1 CC. eine Länge von 99 bis 100^{mm} einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 50 (a. v. S.) zu ersehen. Ist direct in Fünfzigstel-Cub.-Cent. getheilt, von denen die Hälften, also Hundertstel-Cub.-Cent., noch mit aller Schärfe abgelesen werden können.

Eine Pipette, worin 1 CC. eine Länge von etwa 200^{mm} einnimmt, ist direct in $\frac{1}{100}$ CC. getheilt, Fig. 51 (a. v. S.). Man liest Hundertstel direct ab und kann Tausendstel schätzen. Sie hat eine sehr feine Spitze, damit Theile von Tropfen abgestrichen werden können.

Alle diese Pipetten werden nach Bedürfniss angewendet.

Um sie gegen Bruch zu schützen, sie leicht greifen zu können und damit sie in der Ruhe abrinnen und trocknen, bewahrt man die Pipetten auf einer Etage, Fig. 52, worin dieselben theils stehen, theils hängen. Sie besteht ebenfalls aus zwei horizontalen Holzscheiben, welche durch eine hölzerne hohle Röhre verbunden sind. Die untere Scheibe ist undurchlöchert, die obere hat eine Anzahl ungleich weiter runder Löcher. Die innere Eisenstange sitzt in einem schweren, mit Blei ausgegossenen Fusse und die Tragevorrichtung dreht sich um diese Stange

Alle Pipetten und Ausflussspitzen bestreiche man, nachdem sie trocken und etwas erwärmt sind, mit Paraffin oder Talg. Die ausfliessenden Tropfen werden kleiner und die Flüssigkeit steigt niemals an der äusseren Wand durch Capillarität in die Höhe.

Maassflaschen.

Metrisches Maass- und Gewichtssystem.

Zur Herstellung der Normalprobeflüssigkeiten, sowie zur schnellen §. 6. Abmessung bestimmter grösserer Maasse, zur Vertheilung gegebener Mengen von Stoffen in bestimmte aliquote Theile bedient man sich der Maassflaschen. Die einfache Beziehung, welche in dem metrischen Maasssysteme der Franzosen obwaltet, hat dieses Maass- und Gewichtssystem allgemein zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht. Da die ganze Titirmethode sich auf eine Anwendung dieses Maasses und Gewichtes gründet, so ist es am Orte, über das metrische Maass- und Gewichtssystem hier etwas zu sagen.

Bekanntlich hat die Commission, welche die Bearbeitung dieses Gegenstandes übernommen hatte, die Grösse eines Erdmeridians als Urmaass angenommen. Es sollte nämlich ein natürliches Urmaass angenommen werden, an welches jederzeit wieder die davon abgeleiteten Maassstäbe (*étalons*) angelegt werden könnten. Ein solches uns zugängliches Urmaass ist aber auf unserer Erde nicht vorhanden, als gerade die Grösse der Erde selbst, und diese kann nur durch eine sehr schwierige, zeitraubende und kostspielige Operation, nämlich eine Gradmessung, gefunden werden. Eine andere, viel leichter zugängliche und leicht bestimmbare absolute Grösse war in der Länge des Secundenpendels gegeben. Es ist nämlich aus inneren mechanischen Gründen nicht anders möglich, als dass die Umwälzung der Erde um ihre ideale Achse, der Sternentag, absolut immer gleich lang sein müsse. Sobald diese Gleichheit der Zeit gegeben ist und die Attractionskraft der Erde unter einer bestimmten Breite ebenfalls constant ist, was sie bei ihrer gleichbleibenden Masse sein muss, so ist auch die Länge des Secundenpendels gegeben. Wenn man deshalb ein Secundenpendel so regulirt, dass es genau in einem Sternentage 86400 Schwingungen macht, so ist die Länge dieses Pendels von seinem Aufhängungspunkte bis zu seinem Schwingungspunkte eine constante Grösse. Dies zu erreichen bietet aber das Kater'sche Reversionspendel ein sehr genaues Mittel, und es erscheint darin die Länge des Secundenpendels als die absolute Entfernung zweier sehr harter und scharfer Stahlschneiden.

Man konnte also dabei eine wirklich messbare Grösse mit unseren Maassstäben vergleichen. Die Commission hat aber in der Ueberschwänglichkeit jener Zeit dieses Mittel verworfen, weil es noch einen Factor, nämlich die Zeit, einschloss, und hat dafür ein Urmaass genommen, welches keinem einzelnen Menschen zugänglich ist und dessen Bestimmung unendlich vielen Veranlassungen zu Fehlern unterworfen ist. In der That hat auch Bessel später nachgewiesen, dass das Meter nicht genau der zehnmillionste Theil eines Meridianquadranten ist. Es ist dabei Niemandem eingefallen, das abgeleitete Maass jetzt nach dem genauer festgestellten Urmaasse corrigiren zu wollen, und das Meter wird seine angenommene Länge behalten, selbst wenn sich herausstellen sollte, dass es um mehrere Zolle falsch wäre. Das Meter ist uns also ein absolutes Maass, dessen Urmodell in den Staatsarchiven zu Paris niedergelegt ist. Von diesem Urmaass ist nun das Gewicht abgeleitet. Das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $\frac{1}{10}$ Meter ist, wie der schwarze Strich, Fig. 51, bei seiner

Fig. 53.

Ein Zehntel Meter.

grössten Dichtigkeit, bei 4° C., im luftleeren Raume, soll heissen Kilo-gramm und sein Volum Liter. Theilt man dieses Gewicht in 1000 gleiche Theile, so heisst ein solcher Theil ein Gramm. Dieses ist also das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $\frac{1}{10}$ von der obigen Länge, Fig. 53, ist, denn ein Würfel, dessen Seite 10 Längeneinheiten hat, hat einen Inhalt von 1000 Cubikeinheiten. Die Fläche eines solchen Würfels ist in Fig. 54 in natürlicher Grösse abgebildet. Da Fig. 53 schon $\frac{1}{10}$ Meter ist,

Fig. 54.



Quadrat-centimeter.

Fig. 55.



Cubikcentimeter.

so ist die Kante dieses kleinen Würfels $\frac{1}{100}$ Meter oder ein Centimeter, und sein Würfel heisst Cubikcentimeter (Fig. 55). Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei 4° C. ist nun das Gramm. Dies ist der einfache Zusammenhang zwischen Maass und Gewicht bei allen hier angewendeten Werkzeugen. Die Temperatur von 4° C. ist für uns von keiner Bedeutung und wir wählen constant eine andere Temperatur, bei welcher das Wasser eine ebenso bestimmte Ausdehnung hat als bei dem Punkte seiner grössten Dichtigkeit. Die Temperatur von 4° C. könnte man nur eine kurze Zeit des Jahres haben und müsste alsdann in einer unbehaglichen Umgebung arbeiten. Im Werke ist überall die Temperatur von 14° Réaumur $= 17\frac{1}{2}^{\circ}$ Centesimal angenommen. Man kann sie im höchsten Sommer durch Einsetzen der Flaschen in frisches Brunnenwasser leicht herstellen; im Winter haben in einer wohlgeheizten Stube (15° R.) die meisten Gegenstände die Temperatur von 14° R., und ihm Frühjahr und Herbst stellt sich in geschlossenen Räumen ebenfalls die Temperatur nicht weit davon. Uebrigens ist auch eine Abweichung um einige Grade von der

Normaltemperatur von geringer Bedeutung. Betrachten wir die Tabelle der wahren Volumina des Wassers von Despretz (Pouillet-Müller's Lehrbuch der Physik, 3. Aufl. 2 Bd. S. 313), so finden wir, dass das Volumen des Wassers, welches bei 17° C. 1,0012, bei 20° C. 1,00179 ist. Die Differenz ist $0,00059 = \frac{1}{1700}$. Die Flüssigkeit wäre also für eine Vernachlässigung von 3 Graden um $\frac{1}{1700}$ zu viel ausgedehnt. Dies würde auf 1700 CC. einen ganzen CC. ausmachen. Da aber die meisten Versuche unter 100 CC. bleiben, so würde selbst für 100 CC. der Fehler nur $\frac{1}{17}$ CC. betragen. Wollte man solche Wärmecorrectionen anbringen, so bietet uns die erwähnte Tafel von Despretz dazu die Grundlage, unter der Voraussetzung, dass sich alle die sehr verdünnten Salzlösungen wie reines Wasser verhielten. Wir haben nämlich hier:

	Wahres Volum des Wassers, das bei 1° C. als 1 gesetzt.	Wahres Volum, das bei 17° C. als Einheit gesetzt.	Correction der Flüssigkeit für m Cub.-Cent.
12° C.	1,00047	0,99927	+ 0,00073 m
13° C.	1,00058	0,99938	+ 0,00062 m
14° C.	1,00071	0,99951	+ 0,00049 m
15° C.	1,00087	0,99967	+ 0,00033 m
16° C.	1,00102	0,99982	+ 0,00018 m
17° C.	1,00120	1	
18° C.	1,00139	1,00018	— 0,00018 m
19° C.	1,00158	1,00037	— 0,00037 m
20° C.	1,00179	1,00058	— 0,00058 m
21° C.	1,00200	1,00080	— 0,00080 m

Man ersieht aus dieser Tafel, wie klein die Correctionswerthe sind, und dass, wenn man die Normaltemperatur nicht in zu schreiender Weise überschreitet, man keinen grossen Fehler zu begehen in Gefahr ist. Auch müsste bei Anbringung der Correction die Reactionerscheinung ungemein scharf und hervorspringend sein, indem ein Tropfen mehr oder weniger auf 100 CC. schon die Grösse dieser Correction übersteigt. Es würde nun doch unbegründet sein, eine so scharfe Correction anzubringen, wenn man in der Beobachtung der Erscheinung nicht bis auf diese Grösse hin sicher wäre. Auf der anderen Seite kann man sich durch den Anblick der obigen Tafel beruhigen, wenn man bisher eine solche Correction noch nicht anzubringen für nöthig gefunden hat.

Bei Graduirung der Flaschen und Pipetten beobachtet man die Normaltemperatur ganz genau, weil dies nur eine einmalige Mühe von dauerndem Nutzen ist.

Die am meisten gebrauchte Maassflasche ist die Literflasche. Ihr Inhalt ist ein Würfel von $\frac{1}{10}$ Meter Seite (Fig. 53, a. v. S.). Für uns ist ihr Inhalt das Volum von 1 Kilogramm Wasser bei 14° R.

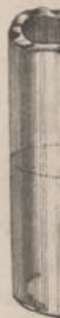
Die Literflasche muss die Marke im engen Theile des Halses haben, damit eine Haarbrette höher oder tiefer wenig ausmacht. Es muss noch über der Marke ein ansehnlicher Luftraum bleiben, damit man gut umschütteln kann.

Um eine Literflasche machen oder controliren zu können, muss man eine grosse und gute Wage und ein richtiges Kilogramm haben. Die Wage, welche ich zu diesen Arbeiten benutzte, ist stark genug, um auf jeder Seite 5 Kilogramm zu tragen und doch noch einen Ausschlag bei 5 Milligramm Uebergewicht zu geben.

Um ein richtiges Kilogramm zu erhalten, habe ich mir lange Mühe gegeben. Ein solches, welches ich aus der Münze zu Paris mitgebracht hatte, war bedeutend unrichtig, da es sich im Inneren oxydirt hatte. Durch die Gefälligkeit der Herren Repsold in Hamburg erhielt ich ein massives Kilogramm, welches eine genaue Copie des Platinkilogramms des verstorbenen Etatsrathes Schumacher in Altona ist. Schumacher hatte sein Platinkilogramm durch ein sehr mühsames, aber zuverlässiges Verfahren mit dem gesetzlichen Kilogramm der Archive in Paris verglichen. Dieses Urkilogramm, welches ein Cylinder von Platina ist, wurde von einer Commission, an deren Spitze Laplace stand, am 22. Juni 1799 in den Archiven der französischen Republik deponirt, dort von dem *Garde des Archives*, Herrn Camus, in Empfang genommen, sogleich in einen doppelten eisernen Schrank gelegt und unter vier Schlössern eingeschlossen. Mit diesem Kilogramm wurde dasjenige des Herrn Etatsrathes Schumacher unter Mitwirkung von Arago verglichen und als Mittel von 51 Wägungen gefunden, dass seines 0,41 Milligramm leichter sei als das gesetzliche Kilogramm der Archive. Mit diesem Kilogramm Schumacher's ist das in meinem Besitze befindliche Kilogramm von Repsold verglichen und nach dem vom 8. April 1851 datirten Briefe von A. und G. Repsold in Hamburg bis auf 0,000001 (1 Milliontheil) seines Gewichtes als richtig anzusehen, indem es sich bei der Vergleichung um 1,1 Milligramm zu leicht erwies. Dieses Kilogramm gebrauche ich nur alle paar Jahre einmal, um meine übrigen Gewichte, von oben anfangend, darnach zu reguliren. Ein direct und möglichst genau davon copirtes Kilogramm mit Zulegung der fehlenden 1,5 Milligramm dient zur Anfertigung der Literflaschen.

Man kann jetzt leichter zu einem richtigen Kilogramm gelangen, da auch ein solches in Berlin vorhanden ist, welches als Urgewicht für den norddeutschen Bund gilt. Im Artikel 7 der Gesetzesvorlage an das Zollparlament heisst es: „Als Urgewicht gilt das im Besitze der königl. preussischen Regierung befindliche Platinkilogramm, welches mit Nro. 1 bezeichnet im Jahre 1860 durch eine von der Königl. Preussischen und Kaiserl. Französischen Regierung niedergesetzte Commission mit dem in

dem K
vergl
E
gramm
gungen
von 1
heit an
M
gefund
Wage
Wenn
das Ki
hinein.
hervor
S
einem
meter
die Ku
geschü
sie ent
treten
sorgfä
ob sich
D
schmal
hat, so
sten T
Marke
ein gr



auf d
Strich

dem Kaiserlichen Archive zu Paris aufbewahrten Kilogramm prototype verglichen und gleich 0,999999842 Kilogramm befunden worden ist.

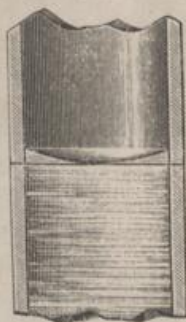
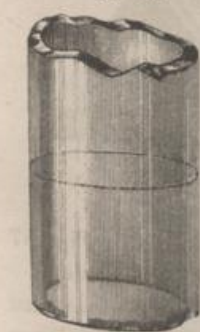
Es ist also um 0,000158 Gramm, d. h. anderthalb Zehntel Milligramm zu leicht. Diese Angabe ist das Resultat und Mittel vieler Wägungen, denn es giebt keine Wage in der Welt, welche bei Belastung von 1 Kilogramm auf jeder Schale noch $\frac{1}{5}$ Milligramm mit Bestimmtheit anzeigt.

Man bringe zunächst eine vorläufig durch Wasser probirte und gut gefundene ganz trockene Flasche mit dem Kilogramm auf eine Schale der Wage und stelle das Gleichgewicht durch eine leere Flasche und Sand her. Wenn dies geschehen ist und die Wage scharf einsteht, so nehme man das Kilogramm von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. hinein. Das letzte scharfe Einstehen wird durch eine sehr spitze Pipette hervorgebracht.

Sobald dies geschehen, wird ein dünnes Thermometer, welches in einem die Flasche genau schliessenden Korke sitzt, Kork und Thermometer mit destillirtem Wasser benetzt, in die Flasche gesetzt, so dass die Kugel im Wasser hängt. Die Flasche ist nun geschlossen und wird geschüttelt, bis das Thermometer 14° R. zeigt, zu welchem Zwecke man sie entweder in kaltes oder warmes Wasser setzt, bis dieser Erfolg eingetreten ist. Man kann sie dann nach Entfernung des Thermometers und sorgfältigem Abtrocknen noch einmal auf die Wage setzen, um zu sehen, ob sich nichts geändert habe.

Die Flasche wird jetzt auf einen horizontalen Tisch gestellt, und ein schmales Stückchen Gummipapier, welches einen zarten Strich von Tinte hat, so aufgeklebt, dass bei horizontalem Anschauen der Strich den untersten Theil des Flüssigkeitsmeniscus berührt. Das Uebertragen dieser Marke auf das Glas selbst geschieht mit einem Schreibediamant. Es ist ein grosser Vorzug, wenn dieser Strich rund um den Hals der Flasche läuft. Dies mag jedoch nicht

gut ohne eine Drehbank geschehen. Auf dieser befindet sich ein hohles Futter, um den runden Boden der Flasche aufzunehmen. Im Halse der Flasche ist ein durchbohrter Kork, gegen dessen Bohrung die conische Spitze des Reitnagels der Drehbank eingespannt wird. Man lässt nun die Flasche sanft umlaufen, um zu sehen, ob sie central eingespannt sei, und erreicht dies zuletzt durch Drücken



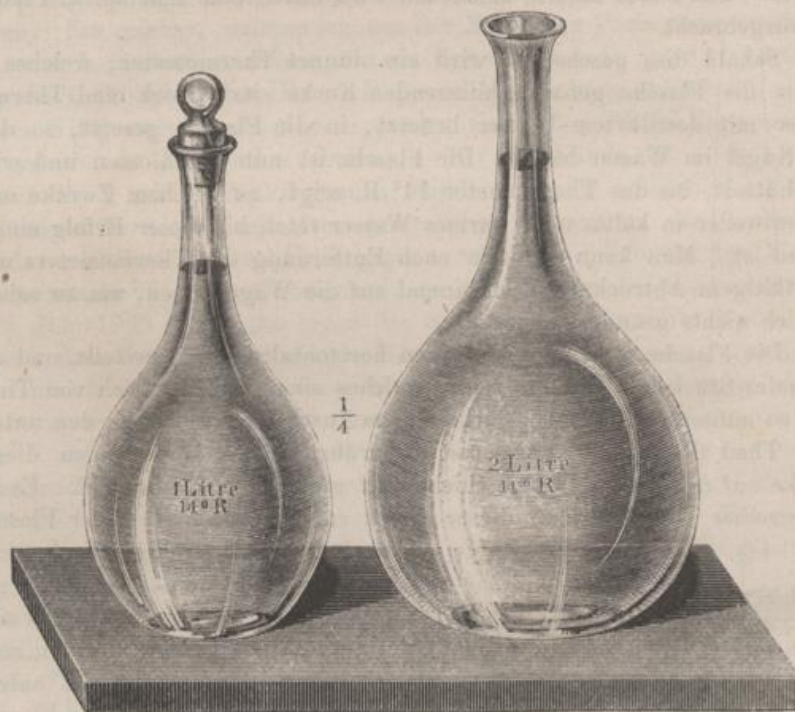
Ablesung in der Literflasche.

auf den Kork. Sobald die Flasche central läuft, richtet man auf den Strich der Marke einen Schreibediamant, der mit einem Charnier auf der

Auflage der Drehbank befestigt ist. Man rückt diesen so lange, bis er genau auf dem schwarzen Striche liegt. Nun macht man einen zarten Probestrich, um mit der Loupe zu sehen, ob der Diamantstrich genau in die Verlängerung der Marke fällt. Sobald dies eintrifft, benetzt man die Stelle des Halses mit Speichel, legt den Diamant sanft auf und lässt die Flasche einigemal umlaufen. Es schneidet sich dadurch ein sehr zarter vollkommen in einer Ebene liegender Schnitt auf den Hals der Flasche ein, wie in Fig. 56 (a. v. S.). Beim Gebrauche der Literflasche fasst man dieselbe schwebend an dem Rande des Halses, und hält das Auge so, dass der kreisförmige Strich als eine gerade Linie erscheint, und der vordere Theil der Linie den hinteren genau deckt. Es ist dadurch jede

Fig. 58.

Fig. 59.



Literflaschen.

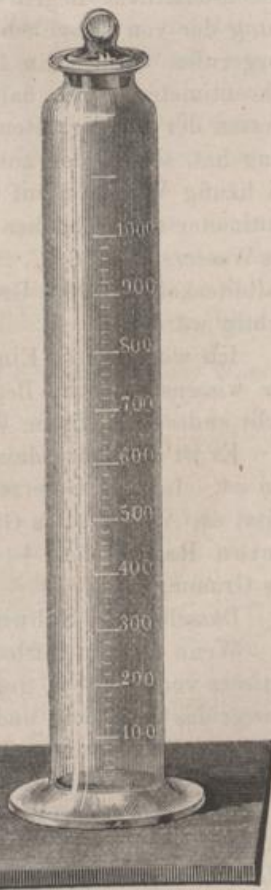
Parallaxe vermieden. Die Flüssigkeit erscheint alsdann wie in Fig. 57 (a. v. S.). Die 1 und 2 Literflasche ist in Fig. 58 und 59 abgebildet.

Ausser diesen Flaschen gebraucht man noch kleinere Flaschen zu 100, 200, 300, 500 CC., welche man in ähnlicher Weise darstellt. Diese Flaschen dienen dazu, um kleine Mengen Substanz in beliebige aliquote Theile zu theilen. Es giebt keine andere so genaue Methode der Einteilung als diese, oder um sehr kleine Mengen einer Substanz allein herauszunehmen. Gesetzt, man wolle 1 Milligramm Jodkalium allein haben,

so nehme man 0,5 Grm. Jodkalium, löse es in destillirtem Wasser und ergänze das Volum zu 500 CC. Ein mit der Pipette herausgezogenes CC. Flüssigkeit enthält alsdann genau 0,001 Grm. Jodkalium. Oder man wolle das kohlensaure Natron bestimmen, welches in einer gegebenen Flüssigkeit, die man nicht ganz verwenden dürfe, enthalten ist, so verdünne man die Flüssigkeit auf 300 oder 500 CC., steche mit der Pipette 100 CC. heraus, titriere sie und multiplicire das Resultat mit 3 oder 5. Man hat alsdann noch Flüssigkeit genug übrig, um andere Bestandtheile darin zu bestimmen.

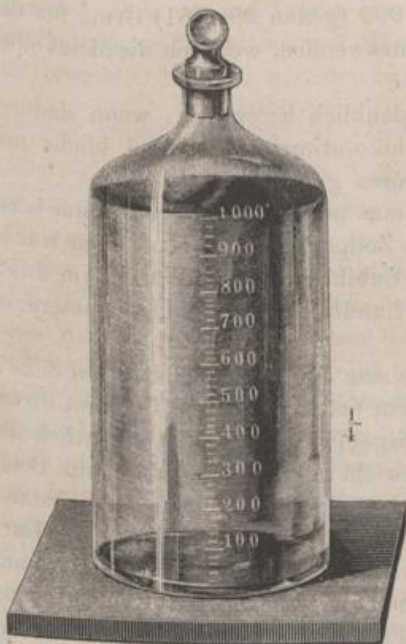
Die Literflaschen dienen zur Herstellung titrirter Flüssigkeiten mit chemisch reinen gewogenen Substanzen, wie z. B. mit kohlensaurem Natron, Klee säure, saurem chromsauren Kali, arseniger Säure und ähnlichen. Um dagegen eine andere diesen Flüssigkeiten entgegenstehende und äquivalente Flüssigkeit darzustellen, bedient man sich der Mischflaschen und

Fig. 61.



Mischcylinder.

Fig. 60.



Mischflasche.

Mischcylinder (Fig. 60 und 61 a. v. S.). Die Mischflasche ist eine möglichst cylindrische Flasche von 1000 bis 1200 CC. Inhalt und in Theile von 10 zu 10 CC. graduirt. Man kann daraus immer die Menge der vorhandenen Flüssigkeit ablesen und die Zusätze berechnen. Einen ganz gleichen Zweck hat der Mischcylinder, der sich nur durch eine länger gestreckte Gestalt und grössere Abtheilungen auszeichnet. Er ist ebenfalls von 10 zu 10 CC. graduirt und wird in gleicher Art wie die Mischflasche angewendet. Das Specielle seines Gebrauches wird in der Alkalimetrie an bestimmten Fällen gezeigt werden.

Gegen diese Art der Aichung mit Wasser von 14° R. hat Fresenius in der 5. Aufl. seiner Anleitung zur quantitativen Analyse (S. 33) einige Einwendungen gemacht. Er sagt dort: „Literflaschen und überhaupt Messgefässe so anzufertigen, wie es F. Mohr vorschlägt, dass ein Literkolben nicht 1000 Grm. Wasser von $+ 4^{\circ}$ C., sondern 1000 Grm. Wasser von $+ 17,5^{\circ}$ C. fasst, kann ich nicht rathen, indem dadurch der wissenschaftliche Begriff des Liter vernachlässigt und Nichtübereinstimmung der von verschiedenen Mechanikern angefertigten Messgefässe hervorgerufen wird. Ein Literkolben nach Mohr fasst 1001,2 wahre Cubikcentimeter. Ich halte es für unzweckmässig, wenn bei den zum Messen der Flüssigkeiten bestimmten Gefässen 1 CC. eine andere Bedeutung hat, als bei den zum Messen der Gase dienenden, bei welchen man, da häufig Volumina auf Gewichte umzurechnen sind, vom wahren Cubikcentimeter nicht abgehen kann.“ Er rath deshalb bei einer Temperatur des Wassers von 16° C. für das Liter 999 (genau 998,981) Grm., für den Halbliterkolben 499,5 Grm. u. s. w. anzuwenden, wodurch die Messkolben richtig würden.

Ich würde diese Einwände unbedenklich acceptiren, wenn dadurch der wissenschaftliche Begriff des Cubikcentimeters erhalten bliebe und nicht andere praktische Vortheile verloren gingen.

Es ist bekannt, dass das Kilogramm auf den luftleeren Raum bezogen ist. In dem Gesetze, welches im Zollparlament angenommen wurde, heisst es: Art. 5. „Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser im luftleeren Raume bei $+ 4$ Grad des hunderttheiligen Thermometers ist das Gramm.“

Dasselbe sagt Schumacher in seinem Jahrbuch für 1836 auf S. 237.

Wenn also im luftleeren Raume ein Volum von 1000 CC. destillirten Wassers von $+ 4^{\circ}$ C. gegen Platin ausgeglichen ist, so ist eigentlich das Wasser das Urgewicht und das Platingewicht nur die Copie desselben. Beide Massen enthalten unter diesen Umständen gleichviel ponderable Substanz. Kommt aber diese Wage mit den gleichschwebenden Stoffen in die Luft, so verliert das Liter Wasser mehr an Gewicht als das Platinkilogramm, und das Gleichgewicht ist gestört. Das Liter trockne Luft von 0° C. und 760^{mm} Druck wiegt nach Regnault 1,293187 Grm. Bei $+ 4^{\circ}$ C. wiegt dasselbe $\frac{1,293187}{1,01464} = 1,274$ Grm., und 1 CC. wiegt 0,001274 Grm.

Das Platinkilogramm der Archive zu Paris hat, wie wir gleich sehen werden, das specif. Gewicht 20,644, und es nimmt dadurch einen Raum ein von $\frac{1000}{20,644} = 48,4$ CC., vermöge dieses Volums verliert es $48,4 \times 0,001274 = 0,0616$ Grm. an Gewicht in der Luft. Das ganze Liter verliert aber das volle Gewicht eines Liters Luft bei dieser Temperatur oder 1,274 Grm. Die Störung des Gleichgewichts beträgt also in der Luft $1,274 - 0,0616 = 1,2124$ Grm., um die das Liter Wasser zu leicht erscheint. Man müsste also dieses Gewicht an Wasser dem Liter in der Luft zufügen, um das Gleichgewicht herzustellen, hätte aber dann nicht 1000 CC., sondern 1001,2124 CC. Es bewirken also 1001,2124 Grm. Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. in der Luft ebenso das Gleichgewicht, wie 1000 Grm. Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. im luftleeren Raume. Um also das richtige Volum von 1000 CC. durch Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. in der Luft herzustellen, muss man nicht 1000 Grm., sondern 998,788 Grm. Gewicht auflegen, oder einfacher, man muss den Gewichtsverlust des Liters Wasser in der Luft, nämlich 1,2124 Grm., neben die Literflasche legen und dann erst den Rest des Gewichtes von 1000 Grm. Platin durch Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. ausgleichen.

Nach Fresenius' Verfahren würde es genügen, wenn man 1000 Grm. Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. auswäge, dann aber würde die Literflasche um 1,2124 CC. zu gross ausfallen.

In der Wirklichkeit wird nun nicht mit Platinkilogrammen, deren Metallwerth schon tausend Francs oder $266\frac{2}{3}$ Thaler beträgt, abgewogen, sondern mit Gewichtsstücken von Messing von gewöhnlich unbekanntem specif. Gewicht. Nehmen wir dies zu 8,1 an, so nimmt ein Messingkilogramm ein Volum von $\frac{1000}{8,1} = 121$ CC. ein. Mit Erwärmung des Was-

sers über $+ 4^{\circ}$ C. nimmt dessen Volum zu und seine Dichtigkeit ab; beide stehen im umgekehrten Verhältniss. Nimmt man bei irgend einer Temperatur diejenige Menge Wasser an Gewicht, welche seine Dichtigkeit oder specifisches Gewicht anzeigt, so bleibt das Volum ungeändert dasselbe wie bei $+ 4^{\circ}$ C. Es werden also bei jeder Temperatur die Gewichtsmengen Wasser, welche bei dieser Temperatur sein specif. Gewicht anzeigt, immer das Volum des vollen Gewichtes (1000 Grm.) bei $+ 4^{\circ}$ C. besitzen. Die Dichtigkeit des Wassers gegen jene bei $+ 4^{\circ}$ C. als Einheit ist bei 17° C. nach Hallstroem 0,998973; nach Stampfer 0,998763; nach Kopp 0,99887. Nehmen wir letztere Zahl als die zuverlässigere an, so haben 998,870 Grm. Wasser bei $+ 17^{\circ}$ C. dasselbe Volum, wie 1000 Grm. bei $+ 4^{\circ}$ C. Das Volum der Luft bei $+ 17^{\circ}$ C. beträgt 1,06222, jenes bei 0° als Einheit genommen; das Gewicht eines Liters

Luft bei $+ 17^{\circ}$ C. beträgt also $\frac{1,293187}{1,06222} = 1,217$ Grm., also 1 CC. ist gleich 0,001217 Grm. Das Messingkilogramm verliert in der Luft $121 \times 0,001217 = 0,146257$ Grm. an Gewicht, das Liter Luft aber

1,217 Grm, folglich verliert das Liter Luft $1,217 - 0,1462 = 1,0708$ mehr als das Messinggewicht. Beim Gleichgewicht in der Luft enthält also das Liter Wasser von 17° C. diese Menge zuviel, und man muss sie ihm noch wegnehmen, um die Bedingungen der Wägung im leeren Raum herzustellen. Es müssen also noch den

998,870 Grm., welche das Liter Wasser bei 17° C. wiegt,
1,0708 Grm. abgezogen werden, und dies

lässt 997,7992 Grm.,

oder 997,8 Grm. als diejenige Menge Wasser von 17° C., welche in der Luft gewogen, denselben Raum einnehmen, wie 1000 Grm. Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. im luftleeren Raume. Einfacher legt man die entsprechenden Gewichte neben die Literflasche und das volle Kilogramm von Messing auf die andere Schale und zwar

für 1	Liter	2,2	Grm.
"	0,5	"	1,2 "
"	0,1	"	0,22 "
"	0,01	"	0,022 " u. s. w.

Wenn man nach Borda auf derselben Schale wiegt, so hat man nach Wegnahme des tarirten Kilogramms 2,2 Grm. an seine Stelle zu legen und dann den Rest mit Wasser von 17° C. auszugleichen. Es entsteht diese Correction aus der Addition von zwei Grössen, nämlich 1) jener Gewichtsmenge, um welche bei gleichem Volum das wärmere Wasser leichter ist als das von $+ 4^{\circ}$ C., und 2) aus dem Gewichtsverlust, welchen bei der angenommenen Temperatur das Liter Wasser mehr erleidet, als das messingene Gewichtsstück. Hat man die Bestimmung der Maasse mit Wasser von 17° C. ohne Correction und in der Luft gemacht, so erhält man etwas zu grosse Cubikcentimeter, die aber durch Multiplication mit 1,0022 oder durch Division mit 0,9978 in wahre verwandelt werden. Bei alledem sind diese wahren Cubikcentimeter für die Maassanalyse nicht bequem anzuwenden, und dass von mir angenommene Verfahren, die Maasse in der Luft mit dem vollen Gewichte Wasser von 17° oder $17,5^{\circ}$ C. darzustellen, hat immer noch gewisse praktische Vorzüge.

1) Man kann diese Maasse leicht einer Prüfung unterziehen, indem man das darin enthaltene Wasser oder das ausfliessende mit der darauf verzeichneten Zahl durch richtige Gewichte vergleicht. Bei einer vorgenommenen Reduction muss man zugleich die Ausdehnungstabelle des Wassers und das specif. Gewicht der Gewichtsstücke kennen, die aber niemals auf der Flasche verzeichnet sind. Jede fernere und schärfere Bestimmung der Ausdehnung des Wassers macht die vorhandenen reducirtten Flaschen um richtig.

2) Man kann mit den Flaschen und Pipetten sehr scharf das specif. Gewicht von Flüssigkeiten bei der angenommenen mittleren Temperatur bestimmen, indem man das absolute Gewicht der Flüssigkeit mit 1000 oder mit 100 dividirt, d. h. 3 oder 2 Stellen nach

links mit dem Komma abschneidet. Bei den reducirten Flaschen muss man mit 997,8 oder mit 99,78 dividiren, was jedenfalls unbequem ist, und es müssen auch diese Zahlen auf den Flaschen notirt sein.

- 3) Die von Fresenius befürchtete Verwechslung der verschiedenen CC. beim Messen von Flüssigkeiten und Gasen kann nicht vorkommen, denn die zur Maassanalyse bestimmten Flaschen, Pipetten und Büretten können gar nicht zum Messen von Gasen verwendet werden, weil sie oberhalb der Marke und die Büretten unterhalb der Theilung unbekannte und ungemessene Hohlräume enthalten, welche jede Verwendung zur Messung ausschliessen. Ebenso wenig können Detonationsröhren, Gascylinder und Glocken zum Messen von Flüssigkeiten verwendet werden, weil sie keine Abflussvorrichtung haben, oben geschlossen sind und beim Umkehren die Zahlen auf dem Kopf stehend zeigen.

Detonationsröhren und Gascylinder fertige ich mit der vollen Correction an, und diese können auch ihrer Form nach mit den Messapparaten für Flüssigkeiten nicht verglichen werden, sind mit CC. bezeichnet, während die maassanalytischen Apparate, um jeden Zweifel auszuschliessen, mit „1000 Grm. Wasser bei 14° R.“ bezeichnet sind. Es ist mir noch kein Fall vorgekommen, wo eine Messung von Gasen mit einer maassanalytischen Operation zusammen hätte stattfinden müssen, und wenn ein solcher Fall vorkäme, so würden die Gase nicht in Büretten aus dem oben angeführten Grunde gesammelt und gemessen werden können. Ueberhaupt aber werden Gase nie bei normalen constanten von 0° C. und 760^{mm} Druck gemessen und müssen immer durch Rechnung darauf reducirt werden, und da wäre dann selbst die Anbringung der obigen Correction noch immer sehr leicht, und nicht mit der Unbequemlichkeit zu vergleichen, dass an der Bürette keine einzige Zahl direct mit Gewicht verglichen werden könnte.

Es liesse sich noch darüber streiten, ob die französische Maass- und Gewichtscommission richtig gegriffen hätte, als sie die Reduction auf den luftleeren Raum und nicht auf eine Luft von bekannten und leicht herzustellenden Constanten angenommen hat. Wägen im luftleeren Raum ist absolut unmöglich. Auch konnte man damals einen vollkommen luftleeren Raum noch nicht herstellen, und kannte auch nicht das Gewicht eines Liters Luft, wie es jetzt aus den Versuchen von Regnault hervorgegangen ist; endlich ist es sogar fraglich, ob die Reduction auf den luftleeren Raum wirklich richtig ausgeführt worden ist, da das specif. Gewicht des Platinkilogramms der Archive gar nicht bestimmt worden war.

Als der Etatsrath H. C. Schumacher in Altona im Jahre 1835 sein Platinkilogramm mit jenem der Archive in Paris vergleichen wollte, zeigte sich, als das gesetzliche Kilogramm der Archive aus Schrank und Kasten herausgenommen war, beim blossen Anblick, dass der Cubikinhalte des Kilogramms der Archive grösser war, als der von seinem von Gambey

angefertigten Kilogramm, obgleich beide aus Platin und in gleicher Gestalt gearbeitet waren. Einen Vergleich durch Wägung in der Luft vorzunehmen, konnte zu nichts führen, da sie ein ungleiches Volum hatten, also ungleiche Gewichtsverluste in der Luft erlitten. Merkwürdigerweise war das specif. Gewicht des Kilogramms der Archive gar nicht bestimmt worden, und durfte auch jetzt nicht wegen der Wichtigkeit des Stückes durch Wägen in Wasser bestimmt werden. Es blieb also nichts übrig, als das Volum desselben durch trockne Messungen zu bestimmen, wozu ein von Gambey angefertigter mikrometrischer Apparat benutzt wurde. Aus einer grossen Anzahl von Messungen an verschiedenen Stellen ergab sich der Cubikinhalte des Kilogramms des Archivs zu 48615,4 Cubikmillimeter und jenes von Schumacher zu 47314,4 Cubikmillimeter, und durch Division dieser mit 1000 multiplicirten Zahlen, also von 48,6154 und 47,3144 in 1000 ergab sich das specif. Gewicht

des Kilogramms der Archive = 20,644

" " von Schumacher = 21,212

Jetzt erst war eine Vergleichung auf der Wage möglich. Es bestand nämlich das Kilogramm der Archive aus Jeannette'schem mit Arsenik dargestelltem etwas porösem Platin, jenes von Schumacher aus geschweisstem Wollaston'schen Platin, und wahrscheinlich würde ein solches aus geschmolzenem Deville'schen Platin eine noch höhere Zahl ergeben haben.

Das erste dargestellte Liter war kein Hohlmaass, sondern ein körperliches Liter, ein Cylinder von 0,1 Meter Höhe und 0,1 Meter Quadrat Grundfläche; diese wurde durch einen Kreis von 112,838 Millimeter Durchmesser erhalten, dessen Messung durch einen mikrometrischen Apparat geschah. Dieses Liter ist unmittelbar von dem Urmaass des Meters abgenommen und hat noch keine bestimmte Beziehung zu Gewicht; dagegen hat umgekehrt das Gewicht eine bestimmte Beziehung zum Meter, und zwar gerade diejenige, welche man absichtlich hineingelegt hat. Es lag bloss an der Unmöglichkeit, ein Hohlmaass von 0,1 Meter Würfel mit derselben Genauigkeit anzufertigen, als man ein massives Liter auf der Drehbank als Cylinder herstellen konnte, dass man den ersten Weg gewählt hat. Indem man dieses massive Liter in Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. eintauchte, bestimmte man seinen Gewichtsverlust, der dem absoluten Gewichte des verdrängten Wassers gleich war, durch das aufzulegende Gewicht von Platin und nannte dies Kilogramm. Hierbei wurde das massive Liter erst in der Luft, dann in Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. gewogen, das Plattingewicht schwebte in jedem Falle in der Luft und verlor dadurch die oben berechneten 0,0616 Grm. an Gewicht. Diese musste man ihm zulegen, ohne sie damit zu einem Stücke zu vereinigen, wenn das blosses Gewichtsstück für den leeren Raum gelten sollte. Das war jedoch unmöglich, denn man hatte noch kein Grammgewicht, welches erst aus dem fertigen und richtigen Kilogramm durch Unterabtheilung gewonnen werden konnte; da aber das specif. Gewicht des Platinkilogramms gar nicht

bestimmt worden ist, so war auch diese Correction unmöglich, weil man sein Volum nicht kannte, was erst später durch Schumacher festgestellt wurde. Man sieht also, in welche Schwierigkeiten man sich durch die Reduction auf den luftleeren Raum verstrickte und dass man zugleich jede spätere Verification auf diesem Wege ausschloss. Das wahre Kilogramm wäre viel zugänglicher geworden, wenn man den Gewichtsverlust des Liters in Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. in Messing von einer bestimmten Zusammensetzung und festgestelltem specifischen Gewicht bei $+ 4^{\circ}$ C. und 760^{mm} Druck festgestellt, und dann dieses Messingkilogramm bei derselben Constanten der Dauerhaftigkeit wegen in Platin copirt hätte. Da wir nur in der Luft wägen können, so wiegt das Platinkilogramm der Archive gar nicht 1000 Grm., sondern $1000 - 0,0616 = 999,9384$ Grm., oder die Reduction auf den luftleeren Raum ist eine Täuschung. Will man nun das Platinkilogramm in Messing von dem specif. Gewicht 8,1 copiren, so muss man auf die Schale, worauf das Messing liegt, erst ein Gewicht von 0,092554 Grm. legen und dann das Messing dem Platin gleich machen. Es verliert nämlich das Kilogramm von Messing mit seinem 121 CC. Volum 0,154154 Grm. an Gewicht, das Platin aber 0,0616; also das Messing verliert durch die Gegenwart der Luft mehr an Gewicht 0,154154 — 0,0616 = 0,092554 Grm. Legen wir diese in besonderen Stücken neben das Messing, so ist die Wägung auf den luftleeren Raum gestellt und beide Gewichtsstücke enthalten absolut gleichviel wägbare Substanz, indem wir den Auftrieb der Luft durch das zugelegte Gewicht ausgeglichen hatten. Ob das aber jemals geschehen ist, bleibt sehr fraglich, und mit dem neuen Messinggewichte kann man doch immer nur in der Luft wägen. Ueberhaupt ist die Beziehung der ponderablen Substanz in 1 Liter Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. zu einem Stück Metall eine rein praktische und keine wissenschaftliche, wie etwa die Verhältnisse der Atomgewichte, die specifische Wärme u. a., die sich natürlich nur auf den leeren Raum beziehen können. Ein so dargestelltes Messingkilogramm, welches ersichtlich $92\frac{1}{2}$ Milligramm leichter wäre als das Platinkilogramm, würde kein Physiker oder Chemiker annehmen, denn damit wäre er verurtheilt immer auf den luftleeren Raum zu reduciren. Es ist aber selbst bei wissenschaftlichen Arbeiten als eine Ausnahme anzusehen, dass man diese Reduction vornimmt, und häufig ist es nur Ostentation und Scheingelehrsamkeit. Im luftgefüllten Raume kann und muss man wägen, und alle diese Wägungen sind mit den kleinen Fehlern behaftet, welche aus dem ungleichen specifischen Gewichte von dem zu wägenden Stoffe und den Gewichtsstücken und aus den wechselnden Constanten der Luft entspringen; aber darüber kommen wir nicht hinaus, und müssen es als eine absolute Nothwendigkeit betrachten, wie das Athmen im luftgefüllten Raume.

Das titrimetrische System.

§. 7. Ursprünglich stellte man die titrirten Flüssigkeiten in solchen Stärken dar, dass sie bei Anwendung ganzer Grammen Substanz Procente eines bestimmten Körpers anzeigten. Man hatte deshalb für kohlensaures Natron eine andere Flüssigkeit als für kohlensaures Kali, und ebenso für Kalk und Ammoniak wieder andere. So viel mir bekannt ist, war John Joseph Griffin in London der Erste, welcher das atomistische System in die Maassanalyse einführte. Nach demselben enthält jede Titrirflüssigkeit in einem Litre ein Ganzes oder ein Zehntel Atom in Grammen ausgedrückt. Diejenigen Flüssigkeiten, welche 1 Atom im Liter enthalten, heissen normale, und die, welche $\frac{1}{10}$ Atom im Liter enthalten, heissen Zehntelnormale. Zu den empfindlichsten Reactionen wählt man die Zehntelnormalen und zu den minder empfindlichen die normalen Lösungen.

Ein specieller Fall wird dies deutlicher machen. Die krystallisirte Kleesäure ($\text{C}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Aeq.}$) hat das Atomgewicht 63. Löst man 63 Grm. krystallisirte Kleesäure zu einem Liter auf, so sättigt dieses Liter Flüssigkeit 1 Atom von jedem alkalischen Körper, und 100 CC. normale Kleesäurelösung sättigen $\frac{1}{10}$ Atom eines solchen. Es werden also von 100 CC. Normalkleesäure 6,911 Grm. kohlensaures Kali, 5,3 Grm. kohlensaures Natron, 2,8 Grm. Aetzkalk, 1,7 Grm. reines Ammoniak gesättigt. Wägt man nun die zu prüfenden Körper zu $\frac{1}{10}$ Atom ab, und bedient man sich einer 100 CC. enthaltenden Bürette, so werden die zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter, die im Verlaufe des Werkes immer mit CC. bezeichnet werden, genau die Procente desjenigen Körpers angeben, dessen Atomgewicht man abgewogen hat. Wollte man bei kohlensaurem Kali die Procente dieses Salzes erfahren, so würde man 6,911 Grm. abwägen; wollte man das reine Kali erfahren, so würde man 4,711 Grm. abwägen und wollte man endlich die Procente Kohlensäure messen, so würde man 2,2 Grm. abwägen, weil das Atomgewicht der Kohlensäure 22 ist.

Würde man andererseits eine alkalische Lösung von 53 Grm. reinen kohlensauren Natrons, zu 1 Liter verdünnt, bereiten, so würden 100 CC. dieser Lösung $\frac{1}{10}$ Atom einer jeden Säure sättigen. Man müsste alsdann von den zu messenden Säuren die Schwefelsäure zu 4 Grm. abwägen, wenn man Procente von wasserleerer Schwefelsäure erfahren wollte; zu 4,9 Grm., wenn man Procente des Monohydrats suchte. Ebenso müsste man von Salpetersäure 5,4 Grm., von Salzsäure 3,646 Grm. abwägen, um die Procente dieser Körper zu erfahren. In dieser Art bestimmt man mit einer normalen Säure sämtliche Alkalien und Erden, und mit einem normalen Alkali sämtliche Säuren.

Es gilt deshalb die folgende Regel:

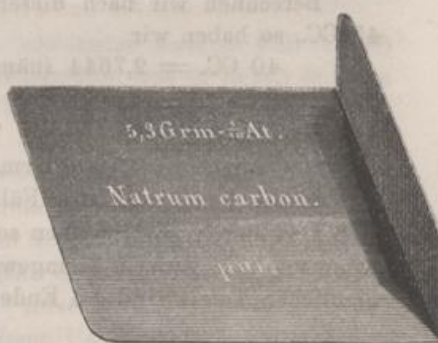
- 1) Bei normalen Flüssigkeiten wägt man $\frac{1}{10}$ Atom des gesuchten Körpers ab, und die verbrauchten CC. zeigen unmittelbar Procente des Körpers an, mit dessen Atomgewicht man abgewogen hat.
- 2) Bei Zehntelflüssigkeiten wägt man $\frac{1}{100}$ Atom des gesuchten Körpers ab, und die verbrauchten CC. zeigen die Procente des Körpers an, mit dessen Atomgewicht man abgewogen hat.

Durch dieses System wird die Anzahl der Titirflüssigkeiten auf die kleinste Zahl beschränkt, und es entsteht eine Klarheit in der Beurtheilung des Zusammenhanges der Erscheinungen mit ihren Berechnungen, die nichts zu wünschen übrig lässt.

Für Fabrikanten und für solche Geschäfte, wo dieselbe Arbeit sich häufig wiederholt, ist es zweckmässig, die Atomgewichte in eigens zu-

Fig. 62.

Fig. 63.



Atomgewichte zum Abwägen.

rechtgemachten Gewichtsstücken zu besitzen, die man ohne Weiteres auf die im Gleichgewichte stehende Wage zu legen hat. Man stellt sie am besten aus Argentanblech dar, welches sich durch seine Härte, Politur und Indifferenz gegen Feuchtigkeit besonders dazu eignet, weit besser als Silberblech. Diese Platten geben auch einen anschaulichen Begriff von der relativen Grösse der Atomgewichte.

Es giebt aber auch viele Fälle, wo man nicht gerade ein bestimmtes Gewicht nehmen kann, sondern den Gehalt an einem gegebenen Objecte finden will. In diesem Falle findet eine einfache Berechnung statt nach den ursprünglichen Zahlen der Atomgewichte. Gesetzt, man hätte zu einer unbestimmten Menge kohlensauren Kalis 45 CC. Säure verbraucht, so hat man ganz einfach den Ansatz: 100 CC. : 6,911 kohlensaurem Kali = 45 CC. : x kohlensaurem Kali, woraus $x = \frac{6,911 \cdot 45}{100} = 3,109$ Grm. kohlensaurem Kali gefunden wird.

Mohr's Titirbuch.

Um diese Proportionalrechnung in eine einfache Addition zu verwandeln, kann man im Voraus die Berechnung auf die neun Ziffern ausführen. Wir wissen, dass 1000 CC. Probesäure 69,11 Grm. kohlensaures Kali anzeigen: jeder CC. zeigt also $\frac{69,11}{1000} = 0,06911$ Grm. kohlensaures Kali an. Wir erhalten also eine Tafel von folgender Gestalt:

	Cubikcentimeter								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlen-saur. Kali	0,06911	0,13822	0,20733	0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199

Berechnen wir nach dieser Tafel die beispielsweise angenommenen 45 CC., so haben wir

40 CC. = 2,7644 (nämlich in der Columnne 4 das Komma eine Stelle rechts)

+ 5 CC. = 0,3455

macht 3,1099 Grm., wie oben.

Es ist demnach in allen Fällen die Berechnung in eine einfache Addition verwandelt, welche eben so genau ist wie die Proportionalrechnung, wenn man die ganzen Atomgewichte in die Tafel aufnimmt. Die hierzu dienlichen Tafeln sind am Ende des Werkes beigelegt.

Ueber die verschiedenen Arten der Maassanalyse.

§. 8. Im Verlaufe des Werkes wird man leicht die Beobachtung machen, dass nicht alle Bestimmungen in derselben Art ausgeführt werden.

Zunächst unterscheiden wir die

directe Bestimmung und diejenige durch die Restmethode.

Die directe Bestimmung ermittelt die Menge des zu suchenden Körpers durch die Wirkung auf ihn selbst oder eine äquivalente Menge eines durch ihn ausgeschiedenen andern Körpers. Die sichtbare Erscheinung tritt ein, wenn diese Wirkung vollendet ist. So tritt z. B. die rothe Farbe des Chamäleons auf, wenn das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist; es tritt die rothe Farbe der Lackmustinctur ein, wenn das Alkali gesättigt und ein kleiner Ueberschuss von Säure vorhanden ist. Die directe Methode ist theoretisch die sicherste und man muss ihr a priori den Vorzug

vor anderen Methoden geben. Bei der directen Methode steigt die Menge der zu verbrauchenden Maassflüssigkeit in gleichem Verhältniss mit dem zu bestimmenden Körper selbst. Der zweite Fall, dass man nicht auf den Körper selbst wirkt, sondern auf eine äquivalente Menge eines andern Körpers, tritt ein, wenn ein Körper wegen seiner Unlöslichkeit direct nicht gemessen werden kann. Alle Hyperoxyde, viele Säuren (Chromsäure, Chlorsäure, Jodsäure) entwickeln mit starker Salzsäure gekocht eine zu ihrem Sauerstoffgehalt in einem gewissen Verhältniss stehende Menge Chlorgas. Bestimmt man dieses Chlor durch eine directe Methode, so muss auch die Bestimmung des Körpers, von welchem das Chlor in Freiheit gesetzt worden, noch als direct angesehen werden, obgleich das Resultat auf einem Umwege erhalten wurde. Das Chlor lässt sich aber nicht so scharf bestimmen wie das Jod, und man kann im vorliegenden Falle das Chlor von Jodkalium absorbiren lassen, und dann das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron bestimmen. Auch diese Bestimmung muss noch für direct in Bezug auf den ursprünglichen Körper angesehen werden, weil die Menge der Maassflüssigkeit mit der Menge des Körpers steigt und fällt.

Häufig nennt man auch den eben erwähnten zweiten Fall (Chlor) und dritten Fall (Jod) eine indirecte Bestimmung, was in Bezug auf den Körper sprachrichtig ist, während wir hier den Ausdruck direct nur im Gegensatze zur Restanalyse anwenden.

Bei der Restanalyse wird der Körper nicht selbst gemessen, sondern nur der Rest eines andern Körpers, der in einer bestimmten Menge zugesetzt nicht ganz von dem zu messenden Körper verändert oder zerstört worden ist. Z. B. Braunstein kann nicht durch eine eben genügende Menge Kleesäure oder Eisenoxydulsalz zersetzt werden, sondern nur durch einen Ueberschuss. Misst man diesen Ueberschuss zurück, so erhält man durch Abzug des Restes das Maass des zu bestimmenden Körpers.

Nach der Zerstörung des Manganhypoxys durch Kleesäure oder Eisenoxydulsalz hat man es nicht mehr mit einem Sauerstoff abgebenden, sondern mit einem Sauerstoff aufnehmenden Körper zu thun, dessen Menge durch einen oxydirenden Körper, hier Chamäleon, bestimmt wird. Kalkspath, Strontianit, Witherit können nicht durch eine eben genügende Menge Salpetersäure gelöst werden, sondern nur durch Erhitzen mit einer überschüssigen, aber gemessenen Menge Salpetersäure. Bestimmt man nun den überschüssigen Antheil der Säure durch Ammoniak oder Kali, so erhält man das Maass des Körpers in der angewandten Säure, weniger dem zugesetzten Alkali. Die Restmethode gestattet, wie der zweite und dritte Fall der directen Bestimmung, die Bestimmung einer grossen Menge verschiedenartiger Körper durch die Wechselwirkung zweier Körper, die immer dieselben bleiben, auszuführen. Alle Sauerstoff oder Chlor abgebenden Körper, welche im Stande sind Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, können durch Messung des Restes an Eisenoxydulsalz in ganz gleicher Art bestimmt werden.

Sehr häufig kann man eine Bestimmung sowohl auf dem einen als dem andern Wege vornehmen. Kocht man Braunstein mit Salzsäure und bestimmt das ausgeschiedene Chlor oder Jod, so ist die Bestimmung eine directe; zersetzt man den Braunstein durch eine gemessene oder gewogene Menge von Kleesäure oder Eisenoxydulsalz und bestimmt den Rest eines dieser Stoffe durch Chamäleon, so hat man eine Restanalyse.

Die schönsten maassanalytischen Arbeiten werden durch eine Erscheinung geschlossen, welche in der Flüssigkeit selbst eintritt. Man hat deshalb nach jedem Zusatze nur zu beobachten, aber keine besondere Handlung auszuführen.

Sobald alles Eisenoxydul oder alle Kleesäure oxydirt ist, bleibt die rothe Farbe des Chamäleon sichtbar und die Operation ist beendigt.

In den meisten Fällen muss man einen Körper zusetzen, der durch seine sichtbare Veränderung das Ende der Operation anzeigt. Die Sättigung von Säuren und Alkalien bietet keine den Sinnen wahrnehmbare Erscheinung dar. Setzt man aber Lackmustinctur zu, so giebt diese durch ihre Farbe Anzeige über den Stand und das Ende der Operation. Einen solchen Körper nennt man Indicator.

Jodlösung ist zwar gelblich gefärbt, allein bei sehr starker Verdünnung kaum mehr sichtbar. Giebt man Stärkelösung hinzu, so erhält man ein viel lebhafteres Farbenspiel als ohne dieselbe, und die Stärke ist hier der Indicator.

Wenn Chlormetalle durch Silberlösung gefällt werden, ist einfach chromsaures Kali der Indicator.

In der Regel soll die Erscheinung, welche das Ende anzeigt, in der Flüssigkeit selbst eintreten. Es giebt aber viele Fälle, wo dies nicht thunlich ist. In diesem Falle bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einen Porzellanteller, und setzt nun von einem andern Körper mit einem Glasstabe etwas hinzu, um das Ende der Erscheinung zu beurtheilen. Eigentlich ist dies ein Reactionsversuch in kleinem Maassstabe.

Chromsäure oxydirt Eisenoxydul in saurer Lösung, und man bestimmt mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali das Eisenoxydul. Das Ende der Erscheinung, dass nämlich kein Eisenoxydul mehr vorhanden sei, kann man nicht mit den Augen wahrnehmen.

Nun giebt rothes Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen eine blaue Fällung, allein man kann von vornherein zu dem Versuche kein rothes Blutlaugensalz setzen, weil man ja nur den Zeitpunkt erkennen will, wo die Flüssigkeit keine blaue Färbung mehr giebt, und sie im Beginne auf jeden Fall eine sehr starke Reaction giebt.

Man muss also die Probe ausserhalb des Versuches auf einem Teller vornehmen. Dieser Fall ist noch günstig. Es giebt aber Fälle, wo man zu jedem Versuche eine Filtration vornehmen muss, wenn nämlich ein in der Flüssigkeit befindlicher Niederschlag selbst von dem Indicator verändert wird.

Man wolle Phosphorsäure durch essigsaures Eisenoxyd bestimmen.

§. 8. Ueber die verschiedenen Arten der Maassanalyse. 53

Das Ende der Operation ist eingetreten, wenn alle Phosphorsäure gefällt und etwas Eisenoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Das Eisenoxyd kann durch gewöhnliches Blutlaugensalz angezeigt werden, allein man kann dieses nicht in die Flüssigkeit selbst bringen, weil auch das phosphorsaure Eisenoxyd davon blau gefärbt wird. Man wendet die Betupfung mit Filtration an.

Die Tüpfelanalysen sind mühsamer und unsicherer, als jene mit Beobachtung in der Flüssigkeit selbst. Man verliert immer einen Theil der Substanz, den man nicht in Rechnung bringen kann; man ist leicht dem Falle ausgesetzt, dass man den richtigen Punkt übersprungen hat. Wenn ein kleiner Theil der Flüssigkeit schon die Erscheinung zeigt, so ist in der ganzen Flüssigkeit schon eine grössere Menge des messenden Körpers vorhanden, und dieser Ueberschuss beträgt absolut um so mehr, je mehr man Flüssigkeit hat. Bei der Betupfungsanalyse thut Uebung und Aufmerksamkeit sehr viel, durch welche man die Mängel der Methode ausgleichen muss, während eine gute Methode, wie die Bestimmungen durch Jod mittelst Stärke, oder von Chlor durch Silber mittelst chromsauren Kalis als Indicator, selbst in den Händen eines Neulings richtige Zahlen geben.

In Bezug auf die Natur der Maassflüssigkeiten unterscheidet man die Flüssigkeiten im System und die empirischen Flüssigkeiten. Die nach dem System dargestellten Maassflüssigkeiten enthalten 1 Atom oder $\frac{1}{10}$ Atom Substanz, in Grammen ausgedrückt, auf 1 Litre Raum. Jedes Cubikcentimeter enthält $\frac{1}{1000}$ oder $\frac{1}{10000}$ Atom Substanz und zeigt ebenfalls $\frac{1}{1000}$ oder $\frac{1}{10000}$ Atom, in Grammen ausgedrückt, von der zu bestimmenden Substanz an. Die systematischen Flüssigkeiten werden aus reinen Substanzen dem Gewichte nach bereitet und bedürfen keiner Prüfung, wenn die Substanz rein war. Im Allgemeinen kann man leichter bestimmen, ob eine Substanz rein ist, als ob sie eine äquivalente Menge einer anderen sättigt. Prüft man eine frisch bereitete Normal- oder Zehentnormalflüssigkeit, so stellt man die Reinheit der Substanz in Zweifel, die doch eigentlich ausser allem Zweifel stehen sollte. Prüft man die Stärke einer frisch bereiteten Maassflüssigkeit mit gewogenen Mengen einer anderen Substanz, und erhält man Resultate, die im System nicht möglich sind, so war eine Substanz unrein. Welche es war, kann man nicht durch die Maassanalyse bestimmen, sondern muss anderweitig durch chemische Versuche festgestellt werden. Hat eine systematische Flüssigkeit längere Zeit gestanden, so dass sie durch Verdunstung, Oxydation oder Entmischung verändert sein kann, so prüft man sie gegen gewogene chemisch reine Stoffe. Man verzichtet dann auf den Vortheil der ersten Darstellung aus reinen Stoffen und bestimmt in der weiter unten beschriebenen Weise den Factor, mit dem ihre Mengen multiplicirt werden müssen, um normal oder zehentnormal zu geben.

Empirische Flüssigkeiten nennt man solche, welche im Liter 10 Gramm, also im Cubikcentimeter 10 Milligramm Substanz enthalten,

oder von denen 1 Cubikcentimeter 10 Milligramm eines anderen Stoffes anzeigt. Man bedient sich dieser Flüssigkeiten in technischen Etablissements, Fabriken, Hütten, wo nur einerlei Stoffe oder nur wenige bestimmt werden. Man umgeht dadurch die Anwendung der Tafeln, hat die Substanzen nicht nach dem Atomgewicht, sondern in ganzen Grammen abzuwägen, und kann dennoch Procente des zu bestimmenden Körpers ablesen. Hat man eine Säure, von welcher 100 Cubikcentimeter genau 1 Gramm reines kohlensaures Natron sättigen, und wägt man nun 1 Gramm einer Soda von unbekanntem Gehalte ab, so sind die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure die Procente an reinem kohlensauren Natron. Man kann diese Flüssigkeit aber nicht für kohlensaures Kali gebrauchen, oder muss die abzuwägende Menge desselben berechnen, wodurch man unbemerkt wieder in das System einrückt. Das System erlaubt eine Säure für alle Basen und ein Alkali für alle Säuren zu haben. Von empirischer Flüssigkeit gehört zu jedem Alkali und zu jeder Säure eine besondere Flüssigkeit. Die empirische Flüssigkeit ist also anwendbar, wo man nur mit einer Substanz zu arbeiten hat. In der Sodafabrik kommt kein Kali vor und deshalb kann man sich der empirischen Lösung bedienen.

Ganz unbestimmte Flüssigkeiten sind solche, von deren Zusammensetzung dem Gewichte nach man nichts weiss, oder die weder im System, noch empirisch richtig sind. Man bestimmt ihren Werth mit abgewogenen Mengen einer reinen Titresubstanz und berechnet den Factor, wornach sie normal oder zehentnormal werden. Hat man nur immer einen und denselben Körper zu bestimmen, so berechnet man den Werth eines CC. auf diesen Körper, und bemerkt ihn an der Flasche. Man nennt dies den Titre nehmen. Aendert man den Werth der Flüssigkeit durch Verdünnen oder Zusatz von Substanz, bis er einer bestimmten Bedingung entspricht, so nennt man dies den Titre stellen.

Analysen ohne Büretten.

- §. 9. Man kann alle Analysen ohne Büretten, Literflaschen und Pipetten machen, wenn man die verbrauchten Mengen der Maassflüssigkeit abwägt statt abliest.

Die ganze Operation und Erscheinung bleibt dieselbe, nur wägt man die Maassflüssigkeit ab. Man bedarf dazu eines Gefässes, aus dem man die Maassflüssigkeit im Strahl und tropfenweise ausgiessen kann, ohne etwas zu verlieren.

Man bedient sich dazu am besten eines dünnwandigen Glases von etwa 300 CC. Inhalt, welches mit einem Kork versehen ist, durch welchen die Ausflussröhre und die Röhre mit der Blasekugel geht (Fig. 64). Drückt man auf die Kautschukugel, so fliesst Flüssigkeit aus, und zwar

so genau nach dem Willen des Arbeitenden, dass man Theile eines Tropfens abstreichen kann. Titrenehmung und Analyse geschehen nach derselben Art. Man bestimmt das Gewicht der Flasche mit Inhalt auf einer

Fig. 64.



Flaschenbürette.

etwas grösseren empfindlichen Wage, ruft dann die Enderscheinung hervor und wägt wieder. Die Differenz beider Zahlen ist die verbrauchte Menge, und zwar sehr genau. Man ist dabei unabhängig von der Veränderung, welche die Flüssigkeit durch Erwärmung oder Abkühlung, aber nicht durch Verdunstung, Oxydation und Zersetzung erleidet. Bei Anwendung der Methode wird man sich bald überzeugen, dass man einen wesentlichen Vortheil der Maassanalyse, nämlich den Gewinn an Zeit, ganz aus der Hand giebt. So viel Zeit eine Wägung mehr als

eine Ablesung an der Bürette in Anspruch nimmt, so viel verliert man bei jeder Operation, und dies addirt sich, wenn man viel arbeitet.

Es soll hier nur die Möglichkeit in einem besonderen Falle beschreiben, aber nicht empfohlen werden.

Analysen ohne Gewichte.

Eine Bestimmung dem Gewichte nach, ohne Anwendung von Gewichten, erscheint sonderbar und ist dennoch ganz einfach, ja eben so genau als mit Anwendung der genauesten Gewichte. Man bedarf nur einer guten Wage und reiner Titresubstanzen.

Man lege auf die beiden Schalen einer gleicharmigen Wage auf die linke Seite eine beliebige Menge einer reinen Titresubstanz und auf die rechte Seite die gleiche Menge der zu prüfenden Substanz. Dann rufe man die Enderscheinungen mit einer beliebig starken Maassflüssigkeit hervor. Die CC. für die zu untersuchende Substanz, dividirt durch die CC. der reinen Substanz, stellen den Gehalt der zu untersuchenden Substanz an der reinen in Gestalt eines Bruches dar, den man leicht in Procente verwandeln kann.

Gesetzt, man habe gleichviel von chemisch reinem kohlensauren Natron und von einer käuflichen Soda abgewogen; die chemisch reine Substanz habe 48 CC. einer beliebigen Säure, die Soda 36 CC. derselben Säure aus derselben Bürette verbraucht, so ist der Gehalt der Soda an reinem kohlensauren Natron $\frac{36}{48} = 75$ Procent.

Folgender Versuch wurde ausgeführt. Ein kleiner Ring von Eisendraht wurde auf die Wage gelegt und sein Gewicht auf der anderen

Seite mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak ausgeglichen. Der Eisendraht wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali oxydirt, bis die Betupfung mit Kaliumeiscyanid keine Bläuung mehr erzeugte.

Es wurden 59,4 CC. Chromlösung verbraucht. Zu dem gleichen Gewichte Eisendoppelsalz wurden 8,5 CC. Chromlösung verbraucht. Der Eisengehalt des Eisendoppelsalzes wäre demnach $\frac{8,5}{59,4}$ oder 14,309 Procent; nach der Formel 14,286. Der Zusammenhang ist einleuchtend.

Die Menge der Maassflüssigkeit für die reine Substanz stellt 100 Procent vor; eine gleiche Menge unreiner Substanz muss so viel weniger Maassflüssigkeit gebrauchen, als sie weniger von der reinen Substanz enthält. Man ist von der Stärke der Maassflüssigkeit ganz unabhängig und vermeidet auch die Fehler der Eintheilung eines Gewichtssatzes. Es kommt nur darauf an, zwei ganz gleiche Mengen abzuwägen, was durch doppelte Wägung auf derselben Schale geschehen kann. In diesem Falle braucht die Wage nicht einmal gleicharmig, sondern nur empfindlich zu sein.

Wenn man so verfährt, wie eben beschrieben wurde, so setzt jeder Versuch eine besondere Titrenahme voraus. Allein auch dies lässt sich vermeiden, wenn man die linke Seite der Wage mit einem beliebigen bleibenden Stücke, z. B. einem Silbergroschen oder $\frac{1}{2}$ Frank, belastet, und nun auf der rechten Schale einmal die reine Titresubstanz, das andere Mal die zu prüfende Substanz ins Gleichgewicht bringt. Die für das Gewicht der reinen Substanz gefundene Zahl CC. gilt für die ganze Menge der ihrer Stärke nach ganz unbekannten Maassflüssigkeit und für die Substanz, die als Titre gedient hat. Man hat also auf der Flasche nur zu bemerken, was für eine Flüssigkeit darin ist, dann die Natur der Titresubstanz und die Anzahl der CC., die dem constanten Gewichte entsprechen. Diese Zahl ist immer der Divisor zu den CC. für ein gleiches Gewicht einer unreinen Substanz, worin man die Procente der reinen Titresubstanz sucht.

Die Anwendung dieser Methode setzt bis hierher den Besitz reiner Titresubstanzen voraus, die sich abwägen lassen. Kann man solche nicht darstellen, so kann man sich anderer reiner Stoffe bedienen, die zu den zu bestimmenden in einem bekannten Verhältniss stehen.

Wenn man reines wasserleeres Manganhyperoxyd besäße, so würde es die Titresubstanz zu den Braunsteinanalysen sein, und man könnte aus der Abmessung gleicher Mengen MnO_2 und Braunsteinpulvers den Gehalt des letzteren an ersterem finden. Es lässt sich aber MnO_2 im reinen Zustande und wasserfrei nicht darstellen. An dessen Stelle nehme man z. B. saures chromsaures Kali, weil sich dieser Körper durch eine gemeinschaftliche Substanz, Eisenoxydulsalze, zersetzen lässt, oder weil beide mit Salzsäure erhitzt Chlor entwickeln, welches durch Aufnahme in Jodkalium mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Es

ist gleichgültig, welche Methode man anwende, nur für beide Stoffe dieselbe Methode. Die für das chromsaure Kali erhaltenen CC. bedürfen aber noch einer Correction, ehe man sie anwenden kann. Dazu leitet uns folgende Betrachtung. 1 At. doppeltchromsaures Kali (147,59) giebt bei der Zersetzung 3 At. = 24 Sauerstoff ab; dagegen 1 At. MnO_2 (43,57) giebt nur 1 At. Sauerstoff = 8 ab. Wir müssen aber wissen, wie viel Sauerstoff ein dem chromsauren Kali gleich grosses Gewicht Manganhyperoxyd abgeben würde, weil wir das doppelt-chromsaure Kali statt des nicht zu habenden reinen MnO_2 abgewogen haben. Die Proportion $43,57 : 8 = 147,59 : 27,099$ zeigt, dass 147,59 Manganhyperoxyd 27,099 Sauerstoff abgeben würden, während ein gleiches Gewicht doppelt chromsaures Kali nur 24 abgiebt. Die zur Reduction verwendeten CC. von Eisenoxydullösung oder unterschwefligsaurem Natron müssen in demselben Verhältniss stehen, wie die abzuwägenden Mengen Sauerstoff. Ein gleiches Gewicht reines MnO_2 würde 27,099 CC. erfordern, während das doppelt chromsaure Kali nur 24 CC.; es ist also:

$$24 \cdot x = 27,099$$

$$x = \frac{27,099}{24} = 1,129.$$

Man hat demnach die für das doppelt chromsaure Kali gefundenen CC. mit 1,129 zu multipliciren und erhält dann dieselbe Zahl, als wenn man ein gleiches Gewicht reines MnO_2 abgewogen und in gleicher Art gemessen hätte. Hätte man Jod gegen Braunstein abgewogen, so würde man die CC. des unterschwefligsauren Natrons für das Jod mit $\frac{127}{43,57} = 2,915$ zu multipliciren haben.

Wenn man kohlenensaures Natron mit kohlensaurem Kalk mässe, so hätte man mit $\frac{50}{53}$ d. h. $\frac{1 \text{ At. kohlens. Kalk}}{1 \text{ At. kohlens. Natron}}$ zu multipliciren.

Man wolle das gebundene Chlor in einer neutralen Verbindung bestimmen, so wäge man gleiche Mengen reines Kochsalz und der zu untersuchenden Substanz ab, und titrire beide mit chromsaurem Kali als Indicator und salpetersaurem Silberoxyd. Man erhält alsdann den Procentgehalt der Substanz an Kochsalz, woraus man das Chlor berechnet. Es ist hierbei gleichgültig, ob das Chlor in der Substanz als Chlornatrium oder als sonstige Chlorverbindung enthalten war.

So hätten wir uns so weit des Irdischen entäussert, dass wir zu Anstellung einer jeden maassanalytischen Bestimmung nur

1. einer Wage,
2. reiner Titresubstanzen,
3. einer in gleiche Volumina (gleichgültig ob CC. oder nicht) getheilten Bürette und
4. eines Silbergrochens

bedürfen.

Ich hatte im Jahre 1860 in den Annalen der Chem. u. Pharm. 116, 128 diese Aufgabe öffentlich gestellt und eine schöne Bürette als Preis ausgesetzt. Die Aufgabe war: Analytische Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung von Gewichten, mit Maassflüssigkeiten von unbekanntem Titre, der auch nicht untersucht und festgestellt werden darf, auszuführen.“ Es gingen eine grosse Anzahl Versuche ein, welche die Lösung nicht richtig trafen. Die erste Lösung kam von Hrn. Ph. Pauli, einem deutschen Chemiker auf den Union Alkali works, St. Helens, Lancashire in England, und nachher gingen noch zwei richtige Lösungen ein. Es hatten alle und ich selbst übersehen, dass die Lösung bereits in der ersten Auflage des Titirbuches I, S. 212 gegeben war, und ich würde, wenn ich dessen bewusst gewesen wäre, die Aufgabe nicht gestellt haben. Der Bericht über die Lösungen befindet sich in den Annalen der Chem. u. Pharm. 117, 386.

Analysen ohne Hülfe von Wage und Gewichten können nur in äusserst seltenen Fällen ausgeführt werden. Man muss erst wissen, dass eine Substanz nur zwei Bestandtheile habe, und dann müssen sich diese Bestandtheile analytisch trennen und mit derselben Titreflüssigkeit bestimmen lassen; z. B. man wisse, dass Messing nur Kupfer und Zink enthalte. Man löst in Salpetersalzsäure auf und scheidet das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus. Das Schwefelkupfer löse man wieder in Salpetersäure und übersättige mit Ammoniak. Die ammoniakalische Kupferlösung kann man mit Schwefelnatrium fällen und die verbrauchten CC. notiren. Das Zink ist im Filtrat. Man kocht den Schwefelwasserstoff weg, fällt und löst mit Ammoniak und bestimmt ebenfalls mit Schwefelnatrium. Die beiderseitig verwendeten CC. Schwefelnatrium mit dem Atomgewicht des betreffenden Metalls multiplicirt, geben Zahlen, die das relative Verhältniss beider Metalle bezeichnen, also auf Procente berechnet werden können. Diese letzte Auflösung war von dem verstorbenen Grafen Franz von Schaffgotsch eingesandt. Man sieht leicht ein, dass sie eigentlich nur ein Kunststück ist ohne allen Werth, während die vorherige Methode der Analyse ohne Gewichte sehr sichere und genaue Resultate geben muss und ungemein einfach ist.