

den sonst schwerlöslichsten Erzen und geglühtem Eisenoxyd in der Wärme sehr leicht und schnell. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und nachdem sie noch eine Zeit lang mit dem Wasserstoff entwickelnden Zink gestanden hat, titrirt. Bei einer Anzahl in meinem Laboratorium ausgeführter Analysen von Eisenerzen wurde dieses Verfahren angewendet und es hat sich so vortrefflich bewährt, dass ich es als eine wesentliche Erleichterung der Analyse empfehlen kann.

Erdmann.

XXXVIII.

Ueber eine Methode Büretten, Pipetten etc. zu calibriren.

Von

C. Scheibler.

Die Maassanalyse erlangt mit jedem Tage für technische sowohl, als auch für wissenschaftliche Fragen eine immer grössere Bedeutung, und diese ist nicht allein in der Einführung besserer Methoden, sondern auch in der Vervollkommnung der maassanalytischen Werkzeuge begründet. Letztere lassen nun aber, namentlich in Betreff genauer Eintheilung noch viel zu wünschen übrig, und leider kann diess ganz besonders von den käuflich bezogenen Apparaten gesagt werden, die oftmals keine weiteren Vorzüge besitzen, als eine gefällige Aussenseite. Es sind mir im Laufe der Zeit Büretten, Pipetten, Maasskölbchen etc. aus sehr renommirten Werkstätten vorgekommen, die weder mit dem Normalgramm, noch unter sich, noch in ihren einzelnen Abtheilungen, irgend welche Uebereinstimmung zeigten; Apparate, die kaum den bescheidensten technischen Anforderungen einen Dienst leisten würden. Die von mir in dieser Richtung mit vielem Aufwand an Zeit, Geld und Aerger gemachten Erfahrungen

mussten mich schliesslich dazu bestimmen, selbst an die Anfertigung maassanalytischer Werkzeuge zu gehen; ein Entschluss, der mich in seinen Folgen für alle gehabten Unannehmlichkeiten reichlich entschädigte. Da mit mir wohl noch viele Chemiker sich in ähnlichen Lagen befunden haben oder vielleicht noch befinden, so will ich nicht unterlassen, einen von mir construirten Apparat zur Eintheilung der Büretten, Pipetten etc. hiermit der Oeffentlichkeit zu übergeben, um so mehr, als derselbe sich vor den bisher bekannt gewordenen durch Einfachheit, Genauigkeit und schnelle Ausführbarkeit vortheilhaft auszeichnen dürfte. Bevor ich jedoch an die Erörterung meiner Eintheilungsmethode gehe, glaube ich noch zweckmässig einige der hauptsächlichsten, dem heutigen Stande des Titrirwesens angemessene Grundbedingungen für dieselbe vorausschicken zu müssen, die strenge zu berücksichtigen sind.

1) Die erste Eintheilung der Maassröhren muss unter denselben Verhältnissen und in derselben Weise vorgenommen werden, unter welchen die fertige Röhre späterhin in Gebrauch tritt. Hieraus folgert sich, dass nur eine Flüssigkeit, welche adhärenden Einfluss auf die Gefässwand ausübt, zur Ermittlung des inneren Calibers der Röhre, nicht aber Quecksilber, anzuwenden sein wird. Vorausgesetzt wird hierbei, dass das Volum von Wasser oder einer andern Titrirflüssigkeit, welches an einer gegebenen Röhrenwand haften bleibt, stets gleich gross ist; ein Satz, der wohl unangefochten bleiben wird, so lange es sich nicht um verschwindend kleine Differenzen handelt.

2) Die Eintheilung der Maassgefässe muss auf einen bestimmten, der späteren Benutzung als Normaltemperatur zu Grunde gelegten Wärmegrad basirt sein; für die Theilmethode selbst aber muss diese Temperaturgrösse, während der Eintheilung, ohne Einfluss sein. Gewöhnlich wählt man die mittlere Zimmertemperatur 14° R. oder oder $17,5^{\circ}$ C., rationeller würde es jedoch sein, die Temperatur $= 4,1$ C., bei welcher Wasser seine grösste Dichte besitzt, zu wählen; in welchem Falle (bei Anwendung nor-

maler Gewichte) die Inhaltbezeichnung eines Maassgefässes wirklich der französischen Hohlraumeintheilung entsprechen würde.

3) Die Bestimmung einer verbrauchten Flüssigkeitsmenge durch Ablesen an der Bürettenscala hat seit Einführung der Erdmann'schen Schwimmer eine ungemein grosse Schärfe erlangt; diese ist aber *nur dann* wirklich vorhanden, wenn die ursprüngliche Herstellung der Scala ebenfalls unter Zuziehung eines Schwimmers vorgenommen wurde.

Dass ich mich bemüht habe, vorstehenden Bedingungen bei der Eintheilung maassanalytischer Apparate zu entsprechen, wird leicht erhellen; die Methode selbst aber kann ich auf Grund einer zweijährigen praktischen Handhabung und fortdauernder Verbesserung dringend zur Nachahmung empfehlen. Das Princip, worauf dieselbe beruht, hat einige Aehnlichkeit mit demjenigen, welches Arendt (chem. Centralbl. 1856. p. 865) veröffentlicht hat, jedoch glaube ich nach meiner Methode grössere Einfachheit, schärfere Resultate und schnelleres Arbeiten beanspruchen zu können.

Die von mir benutzte Vorrichtung zum Calibriren und Eintheilen der Büretten etc. stellt, um es kurz zu bezeichnen, eine Pumpe dar, mittelst welcher man rasch und genau eine beliebige Anzahl von vorher genau ermittelten Normal-Cubiccentimetern Flüssigkeit aus einer zu theilenden Bürettenröhre, entnehmen kann, wobei der Flüssigkeitsstand in letzterer durch einen eingetauchten Schwimmer jedesmal festgestellt wird.

Die Vorrichtung ist folgende:

Ein Bürettenhalter mit Klemme (Fig. I) für eine Kautschukugel, wie ich dieselbe bereits früher (dies. Journ. LXXI, 245) beschrieben habe, trägt einerseits bei r einen vorher genau angefertigten Glasapparat, dessen Inhalt zwischen den Marken m und n je 1, 2, 5 oder 10 C.C. Wasser von bestimmter Temperatur entspricht; anderseits fasst die Klemme eine Kautschukugel, deren verlängerte Röhre mit jenem Glasapparat dicht verbunden ist. (Das Verfahren zur genauen Feststellung der Marken m und n

soll weiter unten ausführlich beschrieben werden.) Der untere Röhrentheil von r steht mit einem Doppelhahn o

Fig. I.

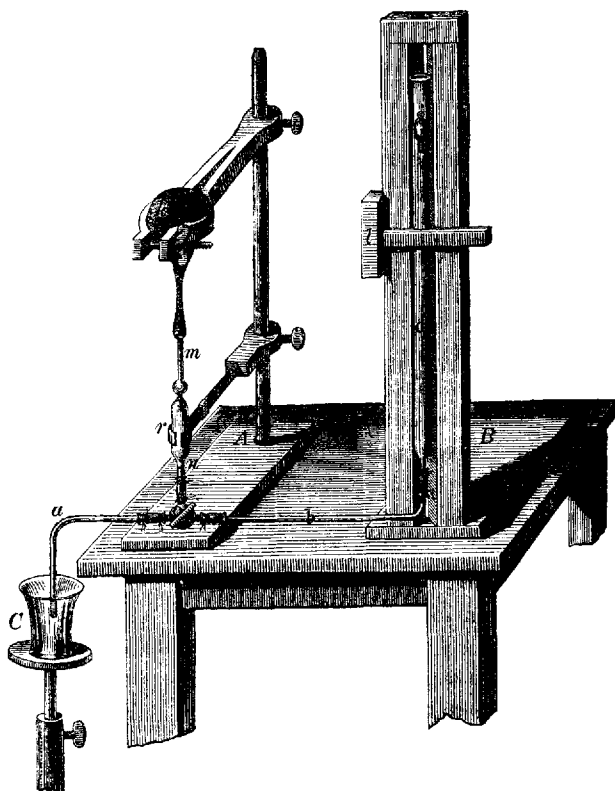
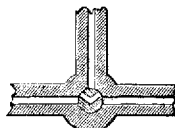
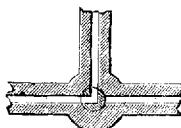
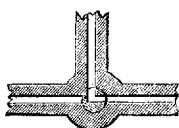


Fig. II. †

Fig. III.

Fig. VI.



urch Kautschuk in luftdichter Verbindung, so dass mittelst desselben, je nach seiner verschiedenen Hahnstellung, wie

in den Fig. II, III und IV besonders veranschaulicht ist, beliebig der Apparat *r* mit der Glasröhre *b*, oder mit *a* in Communication tritt, oder in seiner mittleren Stellung das ganze System abgeschlossen sein lässt. Die innere Weite der Röhren *m*, *n*, *a*, *b*, sowie die der Hahndurchbohrungen beträgt etwa 1 Mm. Die Glasröhre *b* steht mit ihrem anderen rechtwinklig-aufwärts gebogenen Ende mit dem unteren ausgezogenen Theile der zu calibrierenden Bürettenröhre *c* (da wo später der Quetschhahn befestigt wird) in Verbindung. Diese, sowie die übrigen Verbindungen zwischen den einzelnen Theilen des Apparats sind aus engen aber sehr dickwandigen Kautschukröhrenstückchen hergestellt und, damit sie sich durch Pressung von innen nicht aufbauchen, mit einer Schnur scharf und dicht umbunden. Wollte man der geringeren Zerbrechlichkeit halber statt der Glasröhre *b* eine Kautschukröhre (wie nach der Methode Arendt's) anwenden, so würde man ungenaue Marken an der Bürette erhalten, wegen der dauernd sich verändernden Länge der Flüssigkeitssäule in *c* und der demnach sich in gleichem Sinne veränderlich gestaltenden Pressung auf die innere nachgiebige Wandung jener Kautschukröhre. Die zu theilende Bürette *c* ist der Länge nach mit 2 parallel aufgeklebten Papierstreifen versehen, die zwischen sich eine Büettenfläche von 3—4 Mm. Breite frei lassen. Sie selbst wird in völlig senkrechter Stellung durch das Stativ *B* getragen, welches zu ihrer Aufnahme einen konisch zulaufenden Spalt besitzt, dessen engere Stelle circa 5—6 Mm. beträgt (siehe Querschnitt *d*). Zur Befestigung der Bürette legt man um dieselbe an 2 Stellen eine Schnur, schiebt die Enden durch jenen Spalt und bindet sie auf der andern Seite über ein Holzstäbchen zusammen, welches nun bis zum Festsitzen als Wirbel gedreht werden kann. Hierbei sorgt man dafür, dass die freie Stelle der Bürette, zwischen den Papierstreifen nach vorn, jenem Spalt gerade gegenüber so zu liegen kommt, dass das Auge gleichzeitig durch Bürette und Spalt frei hindurchsehen kann. Nachdem alles so vorbereitet, schreitet man zum Eintheilen der Bürette. Zu dem Ende wird bei verschlossenem Hahn *o* die

Bürettenröhre *c* mit Wasser angefüllt und ein Schwimmer eingesenkt. Alsdann lässt man durch Oeffnen des Hahns *o* so viel Wasser nach *r* treten als zur Austreibung sämtlicher in *b*, *o* und *n* vorhandenen Luft erforderlich ist. Sollte sich hierbei der Schwimmer zu tief gesenkt haben, so füllt man so viel Wasser nach, bis die Schwimmermarke eine gewünschte Lage für den ersten Theilstrich besitzt. Diesen ersten, sowie auch alle folgenden Theilstriche notirt man auf den beiden Papierstreifen mittelst eines feingespitzten Bleistift und des Lineals *l* so, dass dieselben jedesmal mit der zur Linie verkürzten Schwimmermarke coincidiren. Hierauf giebt man dem Hahne *o* die für die Communication von *a* mit *r* nöthige Stellung und presst mit Hülfe der Kautschukkugel *k* so viel Wasser aus *r*, bis dieses seinen Stand bei der Marke *n* hat. Das scharfe Einstellen der Wasseroberfläche mit den Marken *n* und *m* geschieht bei kurzer Uebung sehr leicht, wenn man den Hahn *o* mit der linken, die Quetschschraube der Kautschukkugel aber gleichzeitig mit der rechten Hand dirigirt und man den Hahn *o* um so mehr schliesst, je mehr die Wasseroberfläche sich der betreffenden Marke nähert. Ist diess erreicht, so stellt man durch entsprechende Hahndrehung die Verbindung zwischen *r*, *b* und *c* her, indem man *r* sich genau bis zur Marke *m* mit Wasser aus *c* anfüllen lässt, welches anfangs von selbst durch Druckdifferenz eintritt, später aber durch Losschrauben der Kautschukkugel erzielt wird. Steht das Wasser bei *m* so wird der Hahn *o* in die Verbindungsstellung *r* mit *a* gebracht, wobei das Wasser zum Theil von selbst in das untergestellte Becherglas *C* fliesst. Während diess vor sich geht, notirt man den neuen Stand der Schwimmermarke in *c*, und es ist klar, dass der Abstand derselben von der ursprünglichen Marke genau so viel beträgt, als der Capacität von *r*, zwischen seinen Marken, entspricht. Nun beginnt das Spiel von Neuem, indem man zunächst auf die Marke *n* einstellt (welches ziemlich leicht durch Ausübung eines geringen Drucks mit Zeigefinger und Daumen auf die Kautschukröhre gelingt), und dann durch Füllung von *r* bis zur Marke *m* aus der Röhre *c* u. s. f.

In dieser Weise ist es ein Leichtes, an einem Tage viele Büretten hinter einander abzuthellen, indem man nur neue Röhren aufzustecken und in den Canal von *B* zu befestigen braucht. Die Uebertragung der in obiger Weise gewonnenen Bleistiftmarken, sowie die fernere Eintheilung der Röhre geschieht mittelst eines Diamants oder durch Flusssäure-Aetzung in bekannter Weise. Alle Röhren, sowie auch das Messgefäß *r* müssen an ihrer inneren Wandung durch Schwefelsäure oder Alkohol gründlich gereinigt sein, damit das Wasser gleichförmig adhärirt und nicht tropfenweise sitzen bleibt. Selbstverständlich würde man bei dieser Methode zu calibrieren auch umgekehrt verfahren können, wie bei der Methode Arendt's, indem man die in *r* gemessenen Wasserquantitäten nach *c* einpumpt; doch ist das Auslaufenlassen von oben ab vorzuziehen, weil es an sich bequemer ist und in derselben Weise auch die Flüssigkeiten beim späteren Gebrauche abfliessen, so dass in beiden Fällen gleiche Flüssigkeitsmengen an der innern Wandung haften bleiben. Jede getheilte Bürette wird zweckmässig noch dadurch auf ihre Richtigkeit geprüft, dass man in ein trockenes 100 C.C. Maassfläschchen mit dünnem Halse, bis zu dessen durch directe Wägung genau bestimmter Marke, entweder auf einmal (bei grossen Büretten) oder durch wiederholte Füllung nach einander Wasser einfliessen lässt, und nun beobachtet, ob die Schwimmermarke der Bürette ebenfalls einen Verbrauch von genau 100 C.C. anzeigt. Eine hierbei resultirende kleine Differenz kann man wohl auf die einzelnen Abtheilungen der Röhre vertheilen, stellen sich jedoch merkliche Abweichungen heraus, so ist die Eintheilung zu wiederholen. Alle Ablesungen der Schwimmermarke an der Bürettenscala werden erst nach einiger Zeit genommen, sobald die an der Glaswand haftende Flüssigkeit sich nach unten gesammelt hat.

Marken von Vollpipetten werden in folgender Weise festgestellt:

Zunächst lässt man eine vorher mit Schwefelsäure gereinigte und dann mit Wasser gefüllte Pippette durch ihre Spitze nach der von Mohr vorgeschlagenen „Abstrich-

methode ablaufen, und notirt mittelst eines Tusche-Pünktchens den Stand der noch restirenden kleinen Flüssigkeitsmenge an der Ausflussspitze. Sodann wird die Pipette umgekehrt, letztere Spitze nach oben gerichtet, an *b* und den Halter *B* befestigt und von *r* aus, genau bis zu genanntem Tusche-Pünktchen voll Wasser gepumpt. Es werden nun in der vorher beschriebenen Weise die verlangten 1, 2, 5, 10, 25 etc. C.C. auf einmal oder nach einander ausgepumpt und der Wasserstand schliesslich an der Röhre markirt. Auch die Richtigkeit dieser Vollpipetten wird zweckmässig unter Zuziehung eines 100 C.C. Fläschchens nochmals controlirt.

Es bleibt mir nur noch übrig, einiges über Anfertigung des Normalapparates *r* und der Feststellung seiner Marken *m* und *n* zu sagen. (Siehe Fig. V.)

Fig. V.



Zwei dünne, starkwandige, etwa 1 Mm. im Lichten messende Glasröhren *a* und *b* werden an die beiden Seiten einer weiteren Röhre *c*, die annähernd je nach Bedarf 1, 2, 5 oder 10 C.C. Wasser fasst, angeschmolzen und zwar so, dass hierbei die Capacität von *c* sich etwas verringert. Hat man sich nun durch eine vorläufige Probe davon überzeugt, dass der ganze Apparat sammt Glasröhren weniger C.C. Wasser von bestimmter Temperatur als die gewünschten enthält, so wird man durch Anblasen einer kleinen Kugel *e* in einer der Röhren und durch vorläufige Wägungen bald dahin kommen, dass die erforderliche Capacität des Apparats sich

zwischen 2 innerhalb der Röhren *a* und *b* liegenden Punkte befinden muss, die nun noch mit aller Sorgfalt festzustellen sind. Zu dem Ende versieht man die Röhre *a* oberhalb der kleinen Kugel *e* mit einem Tusche-Pünktchen *m* als Marke; der Röhre *b* dagegen giebt man der ganzen Länge nach mehrere (etwa 10—15) nicht zu weit auseinander stehende Tusche-Pünktchen. Ein unterhalb der Kugel *e* befestigter Metalldraht, der zu einem Haken gebogen wird, dient dazu, den Apparat an eine Wage bringen zu können. Der so vorbereitete Glaskörper wird nun,

durch Saugen bis zur Marke m mit Wasser von bestimmter Temperatur, welches ausgekocht und unter der Luftpumpe erkaltet war, angefüllt, die untere Spitze b mit einem Wachspfropf verschlossen und alsdann an die Wage gehängt, deren Gleichgewicht man nun genau durch Auflegen von Tara herstellt. Ist diess geschehen, so lässt man durch Entfernen des Wachspfropfs den grössten Theil des Wassers ausfliessen, bis dessen Stand sich eben in der Röhre etwa bei dem Tusche-Pünktchen r zeigt, verschliesst die Spitze b und stellt an der Wage neuerdings wieder das Gleichgewicht her, indem man an Stelle des ausgetretenen Wassers Gewichte auflegt, wodurch des letzteren absolutes Gewicht festgestellt wird. Soll, um ein Beispiel zu wählen, der ganze Apparat $5 \text{ C.C.} = 5 \text{ Grm.}$ Wasser fassen, so wird sich bei dieser ersten Wägung wahrscheinlich eine kleinere Menge, etwa $= 4,9888 \text{ Grm.}$ finden, die also zwischen den Marken m und r enthalten ist. Lässt man nun abermals Wasser bis zu einem tiefer liegenden Tusche-Pünktchen s ausfliessen, so erhält man durch neues Zulegen von Gewichten einen zweiten Ausdruck für die zwischen m und s enthaltene Wassermenge, die etwa $5,0055 \text{ Grm.}$ betragen mag, mithin also zu gross ist. Die Stelle der Röhre b , bis zu welcher der Apparat von Marke m ab genau 5 Grm. fasst, lässt sich nun aus den beiden vorher durch Wägung gefundenen Zahlen mittelst einfacher Rechnung finden. Der hierbei als calibrisch gleichförmig vorauszusetzende Röhrentheil $r s$ besitzt in dem von uns gewählten Beispiele einen Inhalt von $5,0055 - 4,9888 = 0,0167 \text{ Grm.}$ Wasser, und zwar liegt der Punkt r um $0,0112 \text{ Grm.}$ zu hoch, s um $0,0055 \text{ Grm.}$ zu tief an der Röhre. Letztere Zahlen verhalten sich aber fast genau wie $2 : 1$, d. h. die richtige 5 Grm. Wasser entsprechende Marke n findet man, wenn man den Abstand der Tusche-Pünktchen r und s mit Hülfe eines Zirkels in drei gleiche Theile theilt, in dem Theilpunkte der s am nächsten liegt. Diese Marke n , so wie auch die obere m , werden mittelst eines Diamants eingegraben. Ist die Marke n für Wasser von der Temperatur $17,5^{\circ} \text{ C.}$ ermittelt, so thut man wohl, sich aus obigen Zahlen noch eine

Marke für die Temperatur $4,1^{\circ}$ C., bei welcher Wasser seine grösste Dichte besitzt, zu construiren, die also bei 4,9941 Grm. Wasser in unserem angenommenen Beispiele liegen muss und ebenfalls mit dem Diamant markirt wird. Wenn gleich diese vorerwähnten Bestimmungen, die am besten bei einer der Normaltemperatur von $17,5^{\circ}$ C. möglichst naheliegenden Zimmerwärme angestellt werden, mühsam und zeitraubend sind, so ist ihnen doch die grösste Sorgfalt zuzuwenden, um so mehr, da alle hierauf verwendete Mühe bei den späteren Anwendungen durch überraschend genaue Resultate belohnt wird, aus welchem Grunde ich denn auch länger und ausführlicher bei den Einzelheiten dieser Normalbestimmung glaubte verweilen zu müssen. — Von Normal-Cubikcentimetergefässen, wie das vorbeschriebene, habe ich zu meinen Zwecken 3 Exemplare und zwar zu 1, 2 und 5 C.C. Inhalt angefertigt, welche für fast alle vorkommenden Fälle ausreichen dürften, die kleineren Behufs Eintheilung enger, das grosse für die weiteren Büretten und Pipetten.

XXXIX.

Notiz über Magnesiumplatincyänür.

Bei Gelegenheit der Bereitung von Platincyänverbindungen für optische Untersuchungen habe ich sowohl das rothe Magnesiumplatincyänür, welches sich stets aus der wässrigen oder verdünnten alkoholischen Lösung bei freiwilliger Verdunstung im Exsiccator ausscheidet, als auch das gelbe, welches nicht von allen Experimentatoren, ausser Weselsky, beliebig erhalten werden konnte, von Neuem analysirt, da die Zahlen Schafaříks (s. d. Journ. LXVI, 411) für den Wassergehalt des rothen und den Platingehalt des wasserfreien Salzes nicht wohl mit der Formel übereinstimmen und der Wassergehalt des gelben Salzes nach Weselsky (s. d. Journ. LXIX, 286.) nicht mit meinen analytischen Daten zusammentrifft.