Schwefelarsenlösung durch eine Salzlösung, welche zur Ausfällung eben noch genügt, die gelbe Flüssigkeit zunächst das Aussehen der durch Verdünnen concentrirter Lösungen entstehenden gewinnt und dann erst sich trübt. Die Moleküle des colloiden Sulfürs gehen wohl zunächst in grössere Gruppen über, aus denen schliesslich die Aggregate hervorgehen, welche die näheren Bestandtheile des unlöslichen Sulfürs bilden. Möglich ist es allerdings, dass die Verschiedenheit der beiden Modificationen des Arsensulfürs nicht in der verschiedenen Grösse der Molekülgruppen, sondern in der Anordnung (vielleicht in der mehr oder minder dichten Gruppierung) der chemischen Moleküle zu grösseren Complexen beruhe.

Die Lösung dieser und mancher anderer hier nur flüchtig gestreiften Fragen, die direct in die Molecularphysik hinein führen, muss kompetenteren Kennern dieses schwierigen Gebietes überlassen bleiben.

Freiberg, Laboratorium der Königl. Bergakademie,
Mai 1882.

Ueber die Anfertigung und Correction der Büretten;

von

Dr. Wilh. Ostwald.

Während das wichtigste Messinstrument des analysirenden Chemikers, die Waage, längst zu einem Grade der Genauigkeit gebracht ist, welcher den Bedürfnissen der chemischen Praxis nicht nur entspricht, sondern dieselben weit übertrifft, hat der nächstwichtige messende Apparat, dessen Anwendung bei dem täglich wachsenden Umfang der maassanalytischen Methoden immer allgemeiner wird, keiner entsprechenden Pflege sich zu erfreuen. In der That benutzt man fast ausnahmslos die Bürette, wie sie aus den Händen des Fabrikanten kommt, ohne sich von der Zuverlässigkeit

ihrer Theilung zu überzeugen, und setzt sich dadurch Fehlern aus, welche die in der analytischen Methode liegenden oft um das Vielfache übersteigen. Unter den vielen Dutzenden derartiger Instrumente, welche nach und nach durch meine Hand gegangen sind, habe ich kein einziges fehlerfrei gefunden.

Eine einfache Methode, die Correctionen zu ermitteln, welche an der unmittelbaren Ablesung angebracht werden müssen, besteht darin, die Bürette mit destillirtem Wasser von Normaltemperatur zu füllen und dasselbe successive in Portionen von 2 bis 5 Ccm. in ein tarirtes Kölbchen auslaufen zu lassen. Durch Wägung dieser Quantitäten erfährt man den wahren Inhalt der Bürette zwischen den abgelesenen Theilstreichen; die Differenz zwischen den gefundenen und den abgelesenen Wassermengen ist die gesuchte Correction für die betreffende Stelle. Die Wägungen brauchen nur mässig genau (bis auf einige Milligramme) ausgeführt zu werden und beanspruchen daher wenig Zeit. Man wird dieses Verfahren dann wählen, wenn es sich gelegentlich einmal um die Correction einer einzelnen Bürette handelt. Hat man jedoch die Arbeit häufiger vorzunehmen oder vornehmen zu lassen, so empfiehlt sich der nebenstehende Apparat.

Das obere Rohr einer Pipette von 2, resp. 5 Ccm. Inhalt erhält über und unter dem Strich eine Theilung, welche direct $\frac{1}{100}$ Ccm. ablesen und $\frac{1}{1000}$ schätzen lässt; die Theilung braucht sich nur auf einige Zehntel Ccm. nach beiden Seiten zu erstrecken, muss aber möglichst genau sein. Unterhalb der zweiten Marke am unteren Rohr der Pipette wird seitlich ein Rohr angeschmolzen, welches parallel der

Pipette nach oben geführt und abgeschnitten ist. Dasselbe wird mittelst Gummischlauch und Quetschhahn mit der zu calibrirenden Bürette verbunden; ein zweiter Quetschhahn verschliesst die Messpipette am unteren Ende. Um diese einfache Vorrichtung zu benutzen, hat man nur die Bürette mit Wasser zu füllen und dafür Sorge zu tragen, dass in den Verbindungsröhren keine Luftblase bleibt. Man beginnt damit, das Wasser in der Bürette auf Null einzustellen, indem man den Hahn *a* öffnet. Darauf lässt man aus der Pipette das Wasser bis zur unteren Marke ausfliessen. Jetzt wird *a* wiederum geöffnet; man stellt das Wasser in der Bürette genau auf den Theilstrich 2 ein und liest am getheilten Rohr der Pipette unmittelbar das wahre Volum dieses Raumes mit einer Genauigkeit von 0,001 Ccm. ab, indem man die Zehntel der Theilung schätzt. Entleert man die Pipette wieder bis zur unteren Marke, so kann man die Messung zwischen 2 und 4 Ccm. vornehmen und so fort. Jede einzelne Messung erfordert bei einiger Uebung weniger als eine Minute Zeit, so dass man eine Bürette von 30 Ccm. Inhalt bequem in einer Viertelstunde calibriren kann.

Die Correctionstabelle wird entworfen, indem man die zu je 2 Ccm. gehörigen Correctionsgrössen der Reihe nach addirt, für die zwischenliegenden Ccm. die Mittelwerthe der angrenzenden Messungen interpolirt, und die erhaltenen Zahlen auf zwei Stellen abrundet. Die nachstehende Tabelle lässt den Gang der Rechnung überschauen:

An der Messpipette abgelesen.	Correction.	Correction zwischen 0 und	(interpolirt)
Zwischen 0 und 2	2,006	+ 0,006	2 + 0,006
„ 2 „ 4	2,010	+ 0,010	4 + 0,016
„ 4 „ 6	2,008	+ 0,008	6 + 0,024
„ 6 „ 8	1,998	— 0,002	8 + 0,022
„ 8 „ 10	1,994	— 0,006	10 + 0,018
„ „ „ „	„ „ „ „	„ „ „ „	„ „ „ „
„ „ „ „	„ „ „ „	„ „ „ „	„ „ „ „

Correctionstabelle:

Von 0 bis 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Corr.	±0,00	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02

Diese Rechnung gilt unter der Voraussetzung, dass die Pipette zwischen ihren beiden Strichen genau 2 Ccm. fasst. Um diese Voraussetzung zu prüfen, event. die nöthige Correction zu bestimmen, entleert man die Pipette 10 bis 20 Mal in ein tarirtes Glas, bestimmt das Gewicht des Wassers und daraus den Inhalt der Pipette. Es waren bei 15maligem Entleeren gefunden worden 29,9625 Grm. Wasser statt 30,0000, somit enthielt die Pipette 1,9975 Grm. statt 2,0000 oder war um 0,0025 Grm. zu klein. Daraus folgt, dass jede Ablesung um ebensoviel zu vermindern ist; die vorige Tabelle verwandelt sich dadurch in folgende:

Correction.			Gesammtcorrection			(interpolirt)
0—2	2,0035	+ 0,0035	0—2	+ 0,0035	1	+ 0,0018
2—4	2,0075	+ 0,0075	0—4	+ 0,0110	3	+ 0,0073
4—6	2,0055	+ 0,0055	0—6	+ 0,0165	5	+ 0,0138
6—8	1,9955	— 0,0045	0—8	+ 0,0120	7	+ 0,0143
8—10	1,9915	— 0,0085	0—10	+ 0,0035	9	+ 0,0078

Endgültige Correctionstabelle:

Von 0 bis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Corr.	+0,00	+0,00	+0,01	+0,01	+0,01	+0,02	+0,01	+0,01	+0,01	±0,0

Um die Anbringung der Correction bei der Arbeit möglichst bequem zu haben, legt man neben die Bürette einen Streifen steifes Papier von gleicher Länge, markirt den Nullstrich der Bürette und schreibt die Correctionen für jedes Cubikcentimeter neben den entsprechenden Theilstrichen auf dem Streifen nieder; beim Gebrauch hängt derselbe in der richtigen Lage neben der Bürette und jede Ablesung wird erst nach Anbringung des gleichzeitig abgelesenen Correctionswerthes niedergeschrieben.

Zur Vermehrung der Genauigkeit kann man das untere Rohr der Pipette bei der Marke verjüngen; auch muss die Ausflussspitze ziemlich eng sein, damit die nachbleibende Benetzung, dem langsamen Ausfluss entsprechend, gering und gleichförmig ausfällt. Bei Wiederholung der Messungen an einer und derselben Bürette differiren die einzelnen Ablesungen bis um $\pm 0,01$ Ccm., den Ablesefehler in der

Bürette selbst. Die Gesammtcorrectionen zeigen keinen grösseren Fehler, da die einzelnen Ablesefehler an der Bürette sich ausgleichen und die an der Messpipette kaum in's Gewicht fallen.

Wenn man auf die vorstehend beschriebene Weise Büretten calibrirt, so findet man häufig solche, deren Theilstriche durch ihre Breite die Erreichung der letzten Genauigkeit sehr erschweren. Fertigt man sich diese Instrumente selbst, so ist man in der Lage, die Striche so fein zu bekommen, als irgend erforderlich ist.

Eine geeignete Glasröhre wird am Ende in zweckentsprechender Weise ausgezogen, mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen und nach sorgfältiger Reinigung mit Wasser gefüllt. An die Stelle des künftigen Nullstriches klebt man ein Streifen Papier und stellt das Wasser auf den oberen Rand desselben ein. Darauf lässt man das Wasser in ein enghalsiges Messkölbchen von 25 Ccm. bis zur Marke einfließen, wartet einige Minuten und markirt den jetzigen Wasserstand durch ein zweites Papierstreifen, dessen oberer Rand den Meniskus tangirt. Um die durch die beiden Marken gegebene Entfernung in 250 Theile zu theilen — ich setze voraus, dass die Bürette direct $\frac{1}{10}$ Ccm. geben soll — benutze ich eine Spiegelglastafel, auf welche 251 parallele Striche von mindestens 20 Cm. Länge und 1 Mm. Entfernung mit Flusssäure geätzt sind. Die zu theilende Länge wird in den Zirkel genommen; eine Spitze desselben wird in den ersten Strich gesetzt und die andere so bewegt, dass sie den letzten trifft. Legt man an die beiden Spitzen ein Lineal, so sind die Punkte, in welchen die Striche das Lineal schneiden, die gesuchten Theilpunkte der Bürette. Um die Theilung auf der letzteren auszuführen, fixire ich das Lineal durch einige Schrauben, lege die mit Wachs überzogene Bürette in die Verlängerung des Lineals auf geeignete Träger und radire die Theilung mit Hülfe eines Staugenzirkels, welcher längs dem Lineal bewegt wird, nach der von Bunsen (Gasometrische Methoden 1877, S. 28) angegebenen Methode in das Wachs. Nach Anbringung der Zahlen wird die Bürette mittelst eines an einem Draht befestigten Wattebüsch-

chens drei- oder viermal mit concentrirter Flusssäure bepinselt; wäscht man nach 1—2 Minuten dauernder Einwirkung die Säure weg und entfernt das Wachs, so findet man eine vollkommen genügende Aetzung, die nur noch eingeschwärzt zu werden braucht. Die Flusssäure muss concentrirt sein und darf nur kurze Zeit wirken, da sonst ein Unterfressen eintritt. Von der Schärfe der Radirnadel hängt natürlich die Feinheit der Striche ab.

Man braucht bei dieser Methode, die Bürette anzufer-tigen, keineswegs die zugehörigen Röhren mit besonderer Sorgfalt auszusuchen. Denn da vollkommen cylindrische Röhren überhaupt nicht zu erlangen sind, so verschlägt es nicht viel, ob die Correctionen, die man ja unter allen Umständen anbringen muss, etwas grössere oder kleinere Werthe haben, da sie ohnedies bei Röhren von durchschnittlicher Beschaffenheit fast nie bis auf 0,2 Ccm. ansteigen.

Eine mit parallelen äquidistanten Linien versehene Glasplatte, wie sie oben beschrieben wurde, ist überhaupt im Laboratorium von vielfältigster Anwendung, da sie ein schnelles und ziemlich genaues Eintheilen gestattet und in vielen Fällen die Theilmaschine ersetzt. Sie arbeitet genauer, als die von Bunsen¹⁾ angegebene Vorrichtung mit convergenten Linien, weil das Lineal die geätzten Linien alle unter demselben Winkel schneidet und dadurch die Spitze des Stangenzirkels immer in gleicher Weise einsetzt, was bei der anderen Vorrichtung nicht der Fall ist.

Um für alle Fälle von der einfachen bis zur doppelten Distanz zu genügen, müssten die Striche auf der Platte 1,73 mal²⁾ so lang sein, als der Abstand des ersten Striches vom letzten. Giebt man also den Strichen eine Distanz von einem Millimeter, so müsste die Platte für 250 Striche etwa 44 Cm. breit sein. Theilmaschinen, welche vollkommen gerade Striche von dieser Länge ziehen, sind aber selten. Man kann die Strecke jedoch ohne Beeinträchtigung der Brauchbarkeit auf die Hälfte reduciren, wenn man die Striche in

¹⁾ Gasometrische Methoden S. 31.

²⁾ Genau $\sqrt{3}$.

458 Schulze: Ein Nachtrag zu der Abhandlung:

ein Parallelogramm einordnet, dessen kürzere Diagonale auf der kürzeren Seite senkrecht steht und die halbe Länge der längeren Diagonale besitzt. Man braucht dazu eine rechtwinklige Platte von 50 Cm. Länge und 17 Cm. Breite und zieht die Striche unter einem Winkel von rund 49° zur längeren Seite, wie die untenstehende Zeichnung andeutet. Sie werden alsdann etwa 22 Cm. lang; die Diagonale *aa* schneidet sie in je 1 Mm., *bb* in je 2 Mm. Entfernung, jede zwischen-

liegende Transversale entspricht einer Theilung zwischen diesen Grenzen. Natürlich lässt sich jede Theilung in noch grösseren Intervallen ausführen, indem

man auf das halbe Intervall einstellt und jeden zweiten Strich auslässt u. s. w.

Für die meisten Zwecke braucht man keine Theilung unter 1 Mm.; um jedoch für alle Fälle bis auf 0,5 Mm. herunter gerüstet zu sein, kann man die zweite Seite der Platte mit einem ebenso angeordneten Liniensystem von 0,5 Mm. Distanz versehen. Weiter hinunter zu gehen, ist nicht zweckmässig, da alsdann die Uebertragungsfehler merklich werden.

Riga, April 1882.

Ein Nachtrag zu der Abhandlung: „Zur Kenntniss der Cholesterine“;

von

E. Schulze.

Im 25. Bande¹⁾ dieses Journals ist unter dem Titel: „Zur Kenntniss der Cholesterine“ eine von J. Barbieri und mir ausgeführte Arbeit zur Publication gelangt. Es möge mir gestattet sein, derselben einen Nachtrag folgen zu lassen.

In der genannten Arbeit wurde gezeigt, dass zwei aus Lupinenkeimlingen abgeschiedene Cholesterine, welche wir nach ihrem Verhalten für verschieden vom gewöhnlichen Cholesterin erklären mussten, mit letzterem darin übereinstimmen, dass sie mit Chloroform und Schwefelsäure die gleiche Farbenreaction geben.

¹⁾ S. 159–180.