

Autorschaft Buffons, des anonymen, ersten antiphlogistischen Aufsatzes in Frankreich, beizubringen. Lavoisier ist unter keinen Umständen der Verfasser dieses ersten, antiphlogistischen Aufsatzes anzusehen. Daß er aber diesen flotten Aufsatz gegen die Phlogistontheorie und auch den Phlogiston aus derselben Zeit genutzt haben muß, ist sicher. Von 1774 an beginnt Lavoisier, der Phlogiston geradezu selbstverständlicher Phlogistiker, seine Angriffe auf die Phlogistontheorie zuzurückzuführen, im Verlaufe von etwa einem Jahrzehnt das Lebenslicht auszublasen<sup>18)</sup>.

## Die Methode und Apparatur der Mikrovolumanalyse.

Von V. N. SHLOW.  
Polytechnisches Institut, St. Petersburg, Woznessensk, U. S. S. R.  
(Eingegangen am 1. März 1926.)

Vor kurzem habe ich einen einfachen Apparat zur Handhabung von hahnlosen Büretten beschrieben<sup>1)</sup>. Ich habe auch hingewiesen, daß man mit Hilfe dieses Apparates kleine Flüssigkeitsvolumina leicht und genau auslassen kann. Nun will ich zeigen, daß diese Genauigkeit des Apparates die Möglichkeit gibt, die notwendige Flüssigkeitsmenge sehr wesentlich zu vermindern.

In der Tat, wenn man eine 50 ccm Lösung bei genaueren Titrationen verwenden will, ist es wesentlich darauf begründet, daß die gewöhnlichen Apparate keine Möglichkeit geben, kleine Volumina ausfließen zu lassen. Man muß gewöhnlich bis auf einen Tropfen, also auf 0,05 bis 0,05 ccm genau. Wenn man eine Genauigkeit von 0,1% erstrebt, muß man das tausendfache Volumen, also 50 ccm zur Titration nehmen.

Mit Hilfe spezieller Kunstgriffe kann man allerdings Bruchteile eines Tropfens, z. B. 0,01 oder sogar 0,003 ccm entnehmen<sup>2)</sup>. Doch sind diese Kunstgriffe sehr langwierig und zeitraubend; dabei sind sie nur dann von Nutzen, wenn der Bürettenhahn außerordentlich präzise arbeitet.

<sup>18)</sup> Einige Merkmale des anonymen Aufsatzes seien erwähnt: S. 183 spricht der Verf. von der fundamentalen Anschauung Stahls — den er konstant Sthaal schreibt — wonach der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston zusammengesetzt sei und fügt dabei hinzu: „si je ne me trompe“. Ein Chemiker hätte das nicht geschrieben! Als Stil-Charakteristikum ist die Ausdrucksweise „sans un atôme“ de phlogistique etc. sehr viele Male zu finden: S. 186, Zeile 3; ibid. Première Partie, Zeile 9; S. 187, Zeile 24; S. 193, Zeile 21, 22; S. 196, Zeile 1 und 7—8. — Seite 184—185 vergleicht der Autor die Phlogistiker mit den Astronomen in ironischer Weise: Um zu beweisen, daß die Erde sich um die Sonne drehe, sagten die Astronomen, daß die Erde ihren Lauf um die Sonne mache, weil es bewiesen sei, daß dieser Stern fest stehe; aber wie beweiße man, daß dieser Stern fest stehe? Darauf antworteten die Astronomen, es sei dies bewiesen, weil die Erde um ihn kreise.

<sup>19)</sup> Vgl. die Schilderung über Lavoisiers sukzessive Einstellung gegen die Phlogistontheorie, in Speters historisch-kritischer Studie über „Lavoisier und seine Vorläufer“, Stuttgart 1910, S. 33 ff.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 39, 232 [1926].

<sup>2)</sup> F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl., 116. W. Geilmann, Z. anorg. u. allg. Ch. 146, 328 [1925].

Nun kann man ganz leicht mit Hilfe der hahnlosen Bürette Volumina so klein wie etwa 0,001—0,0005 ccm ausfließen lassen. Darum fällt das wesentlichste Hindernis zur Verminderung des Titrationsvolumens weg. Um die Genauigkeit der Ablesung gleichzeitig nicht zu vermindern, muß man selbstverständlich den Querschnitt der Bürette proportional verkleinern ohne die Höhe derselben zu verändern.

Für meine Untersuchung habe ich mehrere Mikrobüretten aus dünnen Glasröhren angefertigt, indem ich Teilungen auf Wachs je 1 oder 1,5 mm mit Hilfe einer Teilungsmaschine aufgetragen und mit Flußsäure angeätzt habe. Als Mikropipetten (Fig. 1) können gewöhnliche



Fig. 1. Die Mikropipette, unterer Teil (nat. Größe).

dünnhalsige Pipetten von 1—3 ccm dienen. Man muß nur noch eine untere kreisförmige Marke *m* anätzen und die Spitze in eine Capillare ausziehen. Die lichte Weite der Pipetten-, wie auch der Büretten-Capillare muß etwa 0,2—0,4 mm betragen. Es ist ratsam, die capillare Spitze zwecks der bequemen Berührung der Glaswand ein wenig, in der Richtung zum Beobachter umzubiegen.

Die Arbeitsweise mit den Mikrobüretten und Pipetten unterscheidet sich nicht von der, die ich in meiner ersten Abhandlung (l. c.) beschrieben habe. Dank der Feinheit der Auslaufcapillaren der Mikrogeräte ist aber die Regulierung noch leichter.

Die erste Frage bei der Untersuchung der Mikro-meßapparate — über die Reproduzierbarkeit der Messungen — wird durch Kalibration der Mikrobüretten entschieden.

Ich habe diese Operation durch Wiegen des ausgeflossenen Wassers ausgeführt und die Resultate nach der 12. Tafel der Küsterschen Logarithmischen Rechen-tafeln (24.—26. Aufl.) umgerechnet. Eine Korrektur der Verdunstung des Wassers während des Ausfließens wurde vorherhand nicht eingetragen.

Die Resultate der Kalibration einer Mikrobürette sind hier zusammengestellt.

Lin. Zent.	Kubikzentimeter				Mittel aus 1, 2, 3 u. 4
	1	2	3	4	
5	0,3265	0,3258	—	—	0,3261
10	0,6444	0,6444	0,6442	—	0,6443
15	0,9597	0,9597	—	—	0,9597
20	1,2708	1,2724	1,2710	—	1,2714
25	1,5805	1,5797	—	—	1,5801
30	1,8779	1,8788	—	1,8790	1,8786

Es ist ersichtlich, daß nur in einem Falle die Differenz vom Mittleren 0,1% erreicht. Dies entspricht ganz der Genauigkeit der Kalibration der gewöhnlichen Büretten.

Bei diesen Kalibrationsserien wurde die Ausfließ-dauer nicht besonders beachtet. Währenddessen sind die Volumina bei kurzer Ausfließdauer etwas kleiner als bei der längeren (etwa auf 0,1%). Läßt man die Bürette jedesmal gleich rasch oder immer langsam ausfließen (z. B. so daß je 10 lin.cm 1 Min. ausfließen), so erhält man noch bessere Übereinstimmung einzelner Beobach-tungen. Dies zeigt die folgende Tabelle, wo die Differenz vom Mittleren nicht 0,03 % erreicht.

Lin. Zent.	Kubikzentimeter		
	1	2	Mittel
7,8	0,4438	0,4440	0,4439
19,9	1,1321	1,1327	1,1324
20,3	1,1543	1,1539	1,1541
28,0	1,5849	1,5850	1,5850

Bei Kalibration der Mikropipetten (von der oberen bis an die untere Marke) stimmen die einzelnen Kalibrationswerte bis auf 0,01–0,02 % genau.

Der Nachfluß ist nur bei sehr kurzer Ausfließdauer bemerkbar. Hat man 1 ccm Wasser während 3 Min. ausfließen lassen, so steht der Meniskus weiter fest. Die sehr gute Benetzbarkeit der Gefäße ist selbstverständlich vorausgesetzt<sup>3)</sup>. Zur Reinigung ist besonders heiße konzentrierte Chromschwefelsäure zu empfehlen.

Der Einfluß der Temperaturschwankungen auf das Volumen der Mikrogefäße braucht keine besondere Untersuchung, da die Abhängigkeit, wie für gewöhnliche Glasgefäße, dieselbe bleibt. Ich habe es nur für nicht überflüssig gehalten, mich zu überzeugen, daß die Vergrößerungen der spezifischen Oberfläche<sup>4)</sup> keinerlei Störungen bei Temperaturänderungen, wie auch beim Übergang von reinem Wasser zu Lösungen, zur Folge hat. Der Versuch zeigte, daß bei Temperaturen von 10 bis 30°, wie auch bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$  n-Kaliumpermanganatlösung keine Änderungen im Vergleich zu reinem Wasser bei 15° konstaterbar sind, wenigstens in den Grenzen der Genauigkeit der gewöhnlichen analytischen Wage. Dies ist allerdings dem Umstand zuzuschreiben, daß die Menge der anhaftenden Flüssigkeit selbst bei Mikrogefäßen im Vergleich mit dem Gesamtvolumen sehr klein ist. So ergab die direkte Wägung einer Pipette von 1,1 ccm Inhalt die Menge des anhaftenden Wassers (wie auch  $\frac{1}{10}$  n-Permanganat- oder Natriumhydroxydlösung) nur gleich 0,005 g. Die Veränderung des Anhaftens der Lösung muß darum etwa 10 % ihres Wertes betragen, um einen bemerkbaren Einfluß auf das Volumen der ausfließenden Lösung zu haben.

Man kann also als bewiesen betrachten, daß beim Übergang von gewöhnlichen Meßgefäßen zu etwa zehnmal kleineren dieselbe Genauigkeit des Abmessens aufrechterhalten werden kann, wenn man sich des Niveauapparates bedient.

Das Titrieren macht keine Schwierigkeiten. Ich führe Titrationen in Wägegläschen von etwa 25 ccm Inhalt oder in Tiegeln von weißem Porzellan aus. Den größeren Teil der Lösung kann man entweder frei oder in Berührung mit der Glaswand ausfließen lassen. Sind bis zum Ende der Titration einige lin. Millimeter geblieben, so beginnt man die Flüssigkeit vorsichtiger zuzugeben, indem man nach jeder Wandberührung die Lösung umrührt. Nach

<sup>3)</sup> K. Freudenberg u. E. Weber (Z. ang. Ch. 38, 280 [1925]) konstatierten einen großen Nachlauf bei ihren Mikrobüretten, was ich durchaus nicht beobachtet habe, wenn nur meine Gefäße sehr rein und die Ausfließdauer nicht zu kurz waren. Dies zeigen z. B. folgende mehrfach reproduzierte Beobachtungen. Die Lösung: 0,1-norm. NaOH. Die Bürette: Inhalt 1,75 ccm, Skalalänge 32 cm in Millimeter geteilt. Die Ausfließdauer: 5 Minuten. Die Ablesungen:

nach	0 Min.	31,00 cm
	5 "	31,00 "
	35 "	31,00 "
	180 "	30,99 "

Die Bestimmung der Menge der anhaftenden Natriumhydroxydlösung durch Wägung bestätigte diese Beobachtungen in vollem Maße.

<sup>4)</sup> Wenn das Volumen einer zylindrischen Bürette sich 10 mal verkleinert, so verkleinert sich deren Oberfläche nur  $\sqrt{10} = 3,16$  mal, die spezifische Oberfläche vergrößert sich also 3,16 mal.

einer kleinen Übung lernt man leicht so kleine Volumina wie etwa 0,0005 ccm ausfließen zu lassen. Man muß nur beachten, daß die Capillare eng genug und der Druck der ausfließenden Flüssigkeit klein ist. Das Titriergläschen muß zwecks besserer Benetzbarkeit mit Chromschwefelsäure gereinigt werden.

Die Farbe am Ende der Titration ist allerdings nicht so kräftig, wie bei gewöhnlichen Titrationen, doch kann man dieselbe leicht unterscheiden. Bei permanganometrischen Titrationen muß man dennoch die Lösung nicht allzu verdünnen. Bei Titration der unverdünnten  $\frac{1}{10}$  n-Lösungen entstehen keine Schwierigkeiten.

Als Muster der Mikrotitration habe ich permanganometrische Titrationen gewählt.

Der Titer der Permanganatlösung wurde mit der Standardlösung des Natriumoxalates, die 0,1005 g-Äqu. im Liter enthielt, eingestellt. Die Lösung wurde mit Hilfe einer Mikropipette von 1,1035 ccm entnommen. Es wurden zum Titrieren lin. cm verbraucht: 18,03; 18,04; 18,06; 18,02. Im Mittel 18,04 gleich 1,027 ccm. Der Permanganattiter berechnet sich als 0,1075 g-Äqu. im Liter. Mit Hilfe dieser Lösung wurde weiter der Wert des Mohrschen Salzes bestimmt. Die Lösung von 3,9225 g Salz in 100 ccm Wasser wurde ebenso wie Natriumoxalatlösung abpipettiert. Die Permanganatlösung verbraucht: 18,00; 18,00; 18,00. Im Mittel 18,00 cm gleich 1,025 ccm. Der Wert des Mohrschen Salzes berechnet sich als 99,84 % von  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ich titrierte weiter mit derselben Permanganatlösung eine Oxalsäurelösung, deren Titer durch einen anderen Analytiker unabhängig zu 4,806 g im Liter bestimmt wurde. Auf eine Pipette Oxalsäurelösung wurde verbraucht lin. cm.: 19,30; 19,30. Im Mittel 19,30 cm gleich 1,099 ccm. Der Gehalt der Oxalsäure ist 4,819 g im Liter gleich. Die Differenz zweier Methoden beträgt 0,27 %. Für weitere Vergleichung mit der Makromethode hatte ich leider noch keine Zeit.

Für andere Methoden wurden nur qualitative Proben der Empfindlichkeit der Bestimmung des Endes der Titration bei dem Volumen der Lösung etwa 3 ccm angestellt. Es wurde festgestellt, daß selbst bei nicht sehr deutlichem Farbumschlag, wie z. B. bei Methylorange, die Farbumänderungen des Indicators ganz leicht und richtig beobachtet werden.

Es wurden bisher keine Versuche mit  $\frac{1}{100}$  n-Lösungen gemacht. Doch kann man alles, was über Mikrotitrationen so verdünnter Lösungen bekannt ist, auf hahnlose Büretten ohne weiteres beziehen.

Meine mikroanalytischen Untersuchungen haben mich zur Überzeugung geführt, daß die Mikrovolumenanalyse mit Hilfe des Niveauapparates der gewöhnlichen Maßanalyse an Genauigkeit, Einfachheit und Geschwindigkeit nicht nachsteht. Doch gibt diese Methode 80- bis 90 prozentige Ersparung an Reagenzien. Darum glaube ich, daß diese Methode in vielen Fällen, wo zurzeit die gewöhnlichen Makromeßgeräte benutzt werden, Anwendung finden wird.

Da, wo schon jetzt Mikrobüretten aller möglicher Systeme benutzt werden, müssen dieselben der hahnlosen Mikrobürette Platz machen. [A. 38.]

## Die Ausdehnung der Unfallversicherung auf gewerbliche Berufskrankheiten in der chemischen Industrie.

Von Dipl.-Ing. VICTOR.

Technischer Aufsichtsbeamter der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie.

Vorgetragen im Bezirksverein Hamburg des Vereins deutscher Chemiker am 29. Januar 1926.

(Eingeg. 9. Febr. 1926.)

Der 1. Juli 1925 bildet einen Markstein in der Geschichte der Entwicklung der deutschen Unfallversicherung. An diesem Tage ist die Verordnung über Ausdehnung der Unfallversicherung auf gewerbliche Berufs-