

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Achtes Kapitel: Volum und Dichte

Auf die Änderung dieser Grösse mit der Schwerekonstante wird in den seltensten Fällen Rücksicht zu nehmen sein.

Man wird das Kolbenmanometer in erster Linie zum Aichen von Federmanometern benutzen. Bei sehr hohen Drucken (bis 3000 Atm.) ist das Kolbenmanometer nur schwierig dicht und gleichzeitig leicht beweglich zu erhalten. Man wendet dann Aichmethoden an, die auf der bekannten Kompressibilität von Flüssigkeiten z. B. Wasser beruhen. Vergl. darüber z. B. A magat, Journ. phys. chim. (6) 29, 77 u. 505 (1893) u. Tammann, Wied. Ann. 68,553 (1899).

Achstes Kapitel.

Volum und Dichte.

Allgemeines. Bestimmungen des Volums werden zu mancherlei Zwecken ausgeführt. In manchen Fällen, wie bei der Herstellung und Benutzung von Titrierflüssigkeiten kommt es unmittelbar auf diese Grösse an; in anderen dient die Kenntnis des Volums zur Ableitung anderer Grössen, unter denen das spezifische Volum oder die Räumigkeit, d. h. das Volum in ccm eines g und die spezifische Masse oder die Dichte, d. h. die Masse in g eines ccm oben an stehen. Denn da von allen Eigenschaften der Materie die Masse (relativ) am unveränderlichsten ist, lässt sich der Betrag anderer Eigenschaften (soweit diese der Stoffmenge proportional sind) am vorteilhaftesten in Bezug auf die Einheit der Masse oder, was hier praktisch dasselbe ist, die Einheit des Gewichtes definieren, da für einen gegebenen Ort Masse und Gewicht streng proportional sind. Aus diesem Grunde wird die spezifische Masse auch spezifisches Gewicht genannt.

Als theoretische Volumeinheit gilt das Kubikcentimeter, ccm, der Raum eines Würfels, dessen Seite 1 cm lang ist. Es war bei dem Entwurf des metrischen Systems beabsichtigt, die Masseneinheit als die Masse von einem Kubikcentimeter Wasser bei 4° C. zu definieren und das Urkilogramm in Paris ist seinerzeit dieser Absicht gemäss hergestellt worden. Nachdem sich aber erwiesen hatte, dass der Vergleich zweier Kilogramm Massen oder zweier Volumina sich sehr viel genauer bewerkstelligen lässt, als die Ermittlung der definitionsgemässen Masse von einem Kubikdecimeter Wasser im Zustande der grössten Dichte, hat man sich entschlossen, das vorhandene

Urkilogramm als die Massennorm anzusehen und auf die Definition mit Bezug auf die Längeneinheit zu verzichten. Immerhin ist aber die beabsichtigte Beziehung in jenem Urkilogramm mit einem solchen Grade von Genauigkeit verwirklicht worden, dass man für die meisten Zwecke sich an sie halten und als Kubikcentimeter den Raum von einem Gramm Wasser bei $+ 4^{\circ}$ C. bezeichnen kann. Denn nach den neuesten sehr sorgfältigen Bestimmungen haben die Dichte und die Räumigkeit von Wasser bei 4° die Werte $0.99995 \frac{\text{g}}{\text{ccm}}$ resp. $1.00005 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$ (mit einem Fehler von ± 2 in der letzten Decimale). Die Abweichung vom theoretischen Wert 1 beträgt mithin nur 0.05 ‰ .

Da der mittlere Fehler einer Volumbestimmung wegen des Einflusses, den Temperatur, Druck, thermische Volumnachwirkungen der Gefässe etc. haben, nur schwierig kleiner als 0.1 ‰ gemacht werden kann, so spielt die obige Abweichung vom theoretischen ccm nur sehr selten eine Rolle. Im folgenden soll daher unter 1 ccm stets der Raum von 1 g Wasser von 4° verstanden werden.

Volummessung. Bestimmungen des Volums werden in Fällen, wo irgendwelche Genauigkeit erforderlich ist, stets auf solche des Gewichts übergeführt, indem man die zu messenden Räume mit einer passenden Flüssigkeit füllt, deren Gewicht bestimmt wird. Als Flüssigkeiten dienen so gut wie ausschliesslich Wasser und Quecksilber.

Beide haben ihre Vorzüge und Nachteile. Wasser ist leicht genügend rein zu erhalten und es kostet keine grosse Mühe, Hohlräume mit Wasser völlig anzufüllen, da die Benetzung dabei hilfreich ist. Quecksilber ist etwas schwieriger zu reinigen und benetzt die meisten Stoffe nicht ¹⁾. Wenn der zu messende Raum scharfe Winkel und Ecken hat, so hindert die starke Oberflächenspannung des Quecksilbers sehr die vollständige Ausfüllung. Dagegen gewährt das Quecksilber, da es nicht benetzt, die Möglichkeit, bestimmte Flüssigkeitsmengen abzumessen und zu übertragen, wodurch viele Volumbestimmungen erleichtert werden. Endlich ist das Quecksilber unentbehrlich bei der Ausmessung sehr kleiner Räume durch Gewicht, denn da es bei gleichem Volum 13.6 mal so schwer ist wie Wasser, so werden die Wägefehler in entsprechendem Masse vermindert.

Bei derartigen Bestimmungen kann man in den seltensten Fällen bei 4° und im leeren Raum arbeiten und muss daher die unter gewöhnlichen Umständen gemachten Messungen reduzieren.

¹⁾ Quecksilber benetzt viele Stoffe, u. a. Glas, wenn deren Oberfläche durch Evakuieren oder Erhitzen vollständig von der adsorbierten Gasschicht befreit ist.

Über die Dichte und die Räumigkeit luftfreien Wassers bei verschiedenen Temperaturen giebt die nachstehende Tabelle Auskunft¹⁾. Sie bezieht sich auf die durch das Wasserstoffthermometer definierte Temperatur.

	Dichte	Räumigkeit
0	0,999 868	1,000 132
1	9 927	0 073
2	9 968	0 032
3	9 992	0 008
3.98	1,000 000	0 000
5	0,999 992	0 008
6	9 968	0 032
7	9 929	0 071
8	9 876	0 124
9	9 808	0 192
10	9 727	0 273
11	9 632	0 368
12	9 525	0 476
13	9 404	0 596
14	9 271	0 729
15	9 126	0 874
16	0,998 970	1,001 031
17	8 801	1 200
18	8 622	1 380
19	8 431	1 571
20	8 230	1 773
21	8 019	1 985
22	0,997 797	1,002 208
23	7 564	2 441
24	7 322	2 685
25	7 071	2 938
26	0,996 810	1,003 201
27	6 539	3 473
28	6 259	3 755
29	0,995 971	1,004 045
30	5 673	4 346
31	5 367	4 655

¹⁾ Thiesen, Scheel und Diesselhorst. Wied. Ann. 60, 340 (1897). Für lufthaltiges Wasser sind die letzten Decimalen der Dichte zwischen 0° und 13° um 3 Einheiten, zwischen 14° und 17° um 2 Einheiten, bei 18° und 19° um eine Einheit zu verkleinern (resp. die Räumigkeiten um ebensoviel zu vergrössern); von 20° aufwärts sind die Unterschiede unmerklich. Marek, Wied. Ann. 44, 172.

	Dichte	Räumigkeit
32	5 052	4 972
33	0,994 729	1,005 299
34	4 397	5 634
35	4 058	5 978
36	0,993 710	1,006 330
37	3 354	6 690
38	0,992 991	1,007 058
39	2 620	7 435
40	2 241	7 819

Bezeichnet man die Räumigkeit mit r_t , so enthält ein Raum, welcher bei der Temperatur t die Masse von G Grammen Wasser fasst, $r_t \times G$ ccm. Will man dagegen ein Volum von V ccm herstellen, so bedarf man dazu $V \times d_t$ Gramm Wasser, wenn mit d_t die Dichte des Wassers bei t^0 bezeichnet wird. Die Masse des Wassers wird durch eine Wägung bestimmt (vergl. Seite 59), wobei das Gewicht auf den luftleeren Raum bezogen werden muss (vergl. Seite 52).

Von Mohr ist seinerzeit als Volumeinheit das Volum von 1 g Wasser von 17.5^0C . mit Messinggewichten in der Luft gewogen, vorgeschlagen worden, und diese Mohrsche Einheit wird noch heute bisweilen bei der Herstellung massanalytischer Geräte benutzt. Da ein scheinbares Gramm Wasser unter diesen Umständen gewogen 1.0011 g beträgt, und das Volum um 0.0013 grösser ist als bei 4^0 , so ist die Mohrsche Einheit das 1.0024fache der wahren Einheit, d. h. ein Mohrsches Liter ist um 2.4 ccm zu gross. Durch die im Gange befindliche Aichung der massanalytischen Geräte wird diese Abweichung beseitigt werden, indem wahre ccm der Aichung zu Grunde gelegt werden sollen.

Die nachstehende Tabelle enthält die scheinbaren Gewichte (d. h. gewogen mit Messinggewichten in Luft von mittlerer Feuchtigkeit), eines ccm destillierten (lufthaltigen) Wassers, sowie die Volumina eines scheinbaren Gramms Wasser bei Zimmertemperaturen: (S. Tab. a. f. S.)

Wendet man Quecksilber an, so ist es von Wichtigkeit, reines Metall zu benutzen, um aus dem Gewicht das Volum berechnen zu können. Die Dichte des Quecksilbers (die Masse eines ccm) hat bei 0^0 den Wert 13.5950, die Räumlichkeit den Wert 0.073557. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers beträgt zwischen 0^0 und Zimmertemperatur 0.0001817. Ist daher G das in Luft mit

Temp.	Scheinbares Gewicht eines ccm Wasser	Volum eines schein- baren Gramms Wasser
10°	0.9986	1.0014
11	85	15
12	84	16
13	83	17
14	82	18
15	81	19
16	79	21
17	77	23
18	76	24
19	74	26
20	72	28
21	70	30
22	67	33
23	65	35
24	63	37
25	60	40

Messinggewichten bestimmte Gewicht des Quecksilbers, welches bei t^0 einen Raum V ausfüllt, so enthält dieser Raum

$$V = 0.07351 (1 + 0.000182 t) G \text{ ccm}$$

Soll ein Raum von V ccm hergestellt werden, so sind dazu

$$G = 13.603 (1 - 0.000182 t) V$$

scheinbare Gramme Quecksilber erforderlich.

Reinigung des Quecksilbers. Um die elektropositiveren Metalle: Zink, Blei etc., zu entfernen, schüttelt man das Quecksilber in einem Scheidetrichter mit einer ca. 5%igen Lösung von Mercuronitrat, der etwas Salpetersäure zugesetzt wird, um die Fällung von basischem Mercuronitrat zu verhindern. Man schüttelt — je nach dem Grade der Verunreinigung — bis zu einer halben Stunde und lüftet in der ersten Zeit des Schüttelns von Zeit zu Zeit den Stöpsel. Das so behandelte Quecksilber ist für die meisten Zwecke rein genug. Man schüttelt darauf das Quecksilber wiederholt mit destilliertem Wasser durch und trocknet es mit Fliesspapier. Leitungswasser darf zum Abspülen des Quecksilbers nicht benutzt werden, da sich dann eine schwierig zu entfernende Schicht von Kalomel bilden kann. Um derartige fest haftende Schichten mechanisch zu entfernen, sowie um die letzten Reste des Wassers wegzunehmen, giesst man das Quecksilber durch einen drei- bis vierfachen Fliesspapiertrichter, in

dessen Spitze einige Löcher mit einer Stecknadel gebohrt sind. Ein anderer sehr bequemer Weg, trockenes Quecksilber zu erhalten, bei welchem es gleichzeitig einer nochmaligen Reinigung unterworfen wird, besteht darin, dass man das vorgereinigte Metall in einem sehr feinen Strahle durch eine 60—100 cm hohe Schicht einer mit Salpetersäure angesäuerten Mercuronitratlösung fließen lässt, die in beistehend gezeichnetem Apparat enthalten ist.

T ist ein zu einer feinen Spitze ausgezogener Trichter, aus welchem das Quecksilber in die Röhre *R* tritt. An diese ist unten ein dickwandiges Rohr von 1—2 mm Weite angeschmolzen und wie die Figur zeigt, gebogen; das Quecksilber sammelt sich im unteren Teile, die Tröpfchen vereinigen sich, und das Metall fließt trocken bei *a* in demselben Masse ab, wie oben neues hinzukommt. Die Erhebung von *a* ist so zu bemessen, dass die Quecksilbersäule im weiteren Teil des Rohres mindestens 5 cm hoch steht, nachdem das Ganze mit der Säure gefüllt ist. Die Röhre ist mit Binddraht an der Stange eines Stativs befestigt, dessen Bodenplatte mit einem erhöhten Rande versehen wird, um vorbeigelaufenes Quecksilber zusammenzuhalten. Der Apparat hat den Übelstand, dass man an Stelle des eingegossenen eigenen reinen Quecksilbers das eventuell verunreinigte des Vorgängers erhält.

Um Quecksilber von Silber und Gold zu reinigen, muss es destilliert werden. Hierzu dient zweckmässig der in Fig. 77 abgebildete einfache Apparat (Hullett). Das zu reinigende Quecksilber wird aus dem Rundkolben *A* in die Vorlage *R* unter möglichst niedrigem Druck (Wasserluftpumpe) destilliert. Um die Wärme besser auszunutzen, kann über das Sand- oder Asbestbad, auf dem *A* steht, ein Becherglas *m*, mit abgebrochenem Boden gestülpt werden, das oben mit einer Asbestscheibe bedeckt wird. Durch das mit Schrauben-

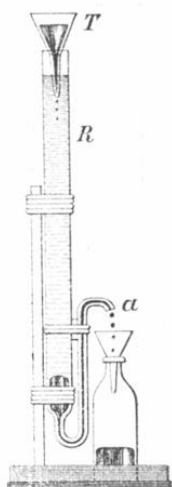


Fig. 76.

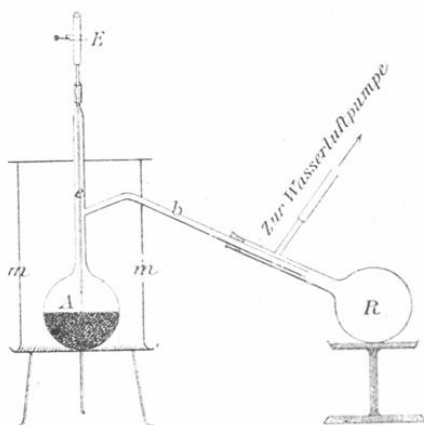


Fig. 77.

quetschhahn versehene Gummirohr *E* wird in das Rohr *e*, dessen unteres kapillar ausgezogenes Ende in das Quecksilber mündet, ein langsamer Strom trockenen (Chlorcalcium, Watte) Stickstoffs oder Kohlendioxyds eingeleitet. Man normiert die Flammenhöhe so, dass die Kondensationsgrenze etwa bei *b* liegt und kann dann ca. 200 g Quecksilber pro Stunde destillieren. Beim Destillieren beobachtet man zuweilen im Rohr *b* ein intensives grünes Aufleuchten, besonders wenn durch stärkeres Erhitzen die Kondensationsgrenze nach unten getrieben wird.



Fig. 78.

Verunreinigte Quecksilberreste sammelt man in einer Flasche mit Mercuronitratlösung, die man von Zeit zu Zeit durchschüttelt. Da das Mercuronitrat die Neigung hat, Glasstopfen zu verkleben, schmiert man diese mit ein wenig Vaseline ein.

Zum Sammeln von verspritztem Quecksilber dient die in Fig. 78 abgebildete Pipette, die man sich erforderlichenfalls jederzeit aus einem Reagensglas mit doppelt durchbohrtem Stopfen und zwei Glasröhren improvisieren kann.

Geräte zur Volumbestimmung¹⁾. Zum Abmessen geringerer Flüssigkeitsmengen bis 100 ccm dienen Pipetten. Man benutze nur solche, welche einen mindestens 5 cm langen Schnabel haben (Fig. 79 links) und verwerfe unbedingt die Form mit kurzem Schnabel (Fig. 79 rechts), welche durch die an dem unteren Ende des Körpers aussen anhaftenden Flüssigkeitstropfen unkontrollierbare Fehler verursacht. Die oberen Enden der Pipetten lässt man bis zu einer Öffnung von 1—2 mm Weite in der Flamme zusammenfallen.

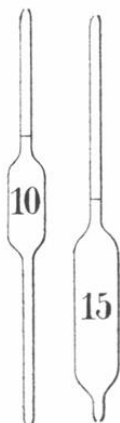


Fig. 79.

Die mit guten Pipetten erreichbare Genauigkeit einer Volummessung beträgt etwa 0,5 ‰ des Pipetteninhalts. Die Genauigkeit der Ablesung weiter zu treiben hat selten Zweck, da dann anderweitige Fehlerquellen, wie Temperaturschwankungen, Volumnachwirkungen des Glases u. s. w. umständliche Korrekturen erfordern, welche den Hauptvorteil der Pipetten — das rasche Arbeiten — illusorisch machen. Da man in engen Röhren den Stand eines Flüssigkeitsmeniscus noch auf 0,5 mm, in weiteren auf ca. 1 mm mit bloßem Auge ablesen kann, so sollte der Hals der Pipette einen solchen

¹⁾ Genaue Angaben bei Wagner, Zeitschr. physik. Chem. 28, 193 (1899).

Durchmesser haben, dass 0.5 mm resp. 1 mm Änderung der Meniscushöhe einem halben Promille des Pipetteninhaltes entsprechen. Diese Forderung würde zu folgenden Werten der maximal zulässigen Durchmesser des Pipettenhalses führen: wenn $V = 1$ ccm, $d = 1$ mm; für $V = 10$ ccm, $d = 3$ mm; $V = 100$ ccm, $d = 8$ mm.

Pipetten werden fast ausnahmslos auf Ausfluss benutzt, d. h. sie sind so graduirt, dass das angegebene Flüssigkeitsvolum austritt, wenn man sie bis zum Striche füllt, und auslaufen lässt. Dieses Volum hängt von der nachbleibenden Benetzung ab, und man muss, um möglichst genau zu messen, folgendes beachten. Wenn eine Pipette eine sehr grosse Ausflussöffnung besitzt, sodass ihr Inhalt schnell abfließt, so ist die nachbleibende Benetzung erheblich und ziemlich veränderlich. Nimmt die Geschwindigkeit des Ausflusses ab, so wird auch die Benetzung geringer, und unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit erreicht die Benetzung ein weiterhin nur innerhalb enger Grenzen schwankendes Minimum. Erfahrungsmässig ist dieses Minimum sicher erreicht, wenn die Zeit des freiwilligen Ausflusses mindestens vierzig Sekunden beträgt. Man lässt daher die vom Verfertiger gewöhnlich zu weit gelieferte untere Öffnung der Pipette in der Flamme zusammenfallen (wobei gleichzeitig eine erwünschte Verstärkung eintritt), bis diese Ausflusszeit erreicht ist. Dasselbe kann man natürlich auch erreichen, wenn man den Finger an der Halsöffnung nur so wenig lüftet, dass die gewünschte Ausflusszeit erreicht ist. Dieses Verfahren ist unerlässlich, wenn die (enghalsige) Pipette die Neigung zeigt, an der Verbindungsstelle von Hals und Hohlraum einen Tropfen entstehen zu lassen. Durch sehr langsames Ausfliessenlassen der ersten Flüssigkeitsportion kann man diese Unart unschädlich machen.

Ein zweiter Punkt ist die Beendigung des Auslaufens. Lässt man dieses mit frei in der Luft gehaltener Spitze erfolgen, so bleibt schliesslich ein Tropfen hängen, dessen Grösse von Zufälligkeiten abhängig ist. Der Tropfen wird kleiner, wenn man die Spitze der Pipette beim Auslaufen an die Gefässwand anlegt; seine Grösse hängt dann von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab. Die genauesten Ergebnisse erhält man, wenn man bei an die Gefässwand gelegter Spitze auslaufen lässt, dann in die Pipette bläst, während die Spitze noch anliegt und unter Blasen die Spitze abhebt. Das Auslaufen pflegt dann so vollständig zu sein, als es sich in angemessener Zeit nur bewerkstelligen lässt. Anstatt durch Ausblasen mit dem Munde kann der letzte Tropfen sauberer und häufig zweckdienlicher dadurch entfernt werden, dass man den Pipettenkörper

mit der Hand erwärmt, während die Halsöffnung mit dem Finger verschlossen ist.

Die Pipetten sind meist nicht mit Rücksicht auf diese Art der Behandlung graduirt. Man muss sie daher, bevor man sie in Gebrauch nimmt, mit Wasser auswägen und das gefundene Volum statt des nominellen in Rechnung bringen. Will man die der Aufschrift entsprechende runde Zahl genau haben, so ist es am zweckmässigsten, Pipetten ohne Strichmarke zu kaufen, und diese selbst anzubringen.



Fig. 80. in ein tariertes Wagegläschen auslaufen lässt. Unter der

Annahme, dass der Hals zwischen den beiden Papiermarken praktisch cylindrisch ist, kann man aus den beiden Wägungen den richtigen Ort der Marke finden. So sei bei den Wägungen mit einer 10 ccm Pipette oben 10.132 g, unter 9.908 g gefunden worden. Die Temperatur des Wassers betrug 19.5°. Das scheinbare Gewicht von 10 ccm Wasser von 19.5° ist nach Seite 130 = 9.973 g. Der Abstand der oberen Ränder beider Papiermarken von einander wurde durch einen angelegten Millimetermassstab (oder unter Zuhilfenahme eines Zirkels) zu 46.5 mm ermittelt. Die Marke muss mithin

$$\frac{9.973 - 9.908}{10.132 - 9.908} \times 46.5 = 13.5 \text{ mm}$$

oberhalb der unteren Marke, oder 33.0 mm unterhalb der oberen liegen. An der berechneten Stelle wird wieder ein Papierring angeklebt, und vor dem definitiven Anbringen des Striches das Volum bis zur richtigen Marke durch Auswägen kontrolliert. Ist die Papiermarke richtig angebracht, so erwärmt man den Hals ein wenig, überzieht ihn mit geschmolzenem Wachs und radiert ringsum einen Strich mit einer Messerschneide ein, wobei der obere Rand des mittleren Papierstreifens, als Führung dient. Man ätzt kurze Zeit mit Flusssäure, da bei zu langem Ätzen der Hals an dieser Stelle leicht abbricht.

Während man für die Pipetten von 5 ccm und darüber hinaus die im Handel üblichen Formen gut benutzen kann, sind die 1 und 2 ccm-Pipetten für genaue Messungen unbrauchbar. Man kann sich überzeugen, dass man mit Pipetten von diesem Inhalt bei einiger Sorgfalt auf 1 mg Wasser genau messen kann, wenn sie geeignete Form haben. Eine brauchbare Gestalt ist beistehend in natürlicher Grösse abgebildet. Der Schnabel der Pipette wird aus demselben Rohr gezogen, welches den Körper bildet, der Hals, der etwa 1 mm weit sein soll, wird angesetzt. Wesentlich ist, den Schnabel schlank, schwach kegelförmig verlaufend, aber nicht zu dünn im Glase zu halten; die Spitze wird durch ganz kurzes Erwärmen in der Flamme etwas eingezogen (wodurch sie sehr an Dauerhaftigkeit gewinnt) und so reguliert, dass der freiwillige Ausfluss des Inhaltes etwa $\frac{3}{4}$ Minute dauert. Bei diesen Pipetten ist die oben angegebene Behandlung mit Ausblasen, während die Spitze die Wand berührt, durchaus notwendig, wenn man genaue Abmessungen erlangen will. Um ein Beispiel zu geben, seien die Gewichte bei aufeinanderfolgenden Messungen mittelst einer 1 ccm-Pipette mitgeteilt: 0.9995, 0.9990, 0.9998, 0.9997.

Bei Zimmertemperatur hergestellte Pipetten behalten bei allen im Zimmer vorkommenden Temperaturen praktisch dasselbe Volum: der Einfluss der Ausdehnung des Glases erreicht erst für etwa 40° Temperaturunterschied den Betrag von $\frac{1}{1000}$ des Pipetteninhaltes.

Eine grosse Unbequemlichkeit an den Pipetten wie den anderen auf Ausfluss geachteten Massgefässen ist ihre Neigung, fettig zu werden, wodurch die regelmässige Benetzung aufhört. Ein sicheres Mittel, solche Pipetten in Ordnung zu bringen, ist eine nötigenfalls erwärmte Lösung von etwas Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure. Auch warme Natronlauge löst organische Fette leicht auf. Man saugt (Schutzrohr) die Reinigungsflüssigkeiten bis über die Marke auf, lässt nach einiger Zeit durch den Hals ablaufen und spült wiederholt mit destilliertem Wasser nach.

Die meiste Schuld am Fettigwerden, trägt die Berührung des Pipettenhalses mit dem Munde. Das Fett stammt häufig auch aus dem destillierten Wasser, welches fetthaltig wird, wenn die Dichtungen der Destillierblase und Dampfrohre, wie gewöhnlich, mit ölgetränkter Pappe bewirkt worden sind. Man soll bei Neuanschaffungen und



Fig. 81.

Reparaturen streng darauf sehen, dass keine fetthaltigen Dichtungen angewendet werden, da man sonst wochenlang sich mit Fettspuren im destillierten Wasser zu plagen hat.

Pipetten bewahrt man am besten mit dem Schnabel nach oben in Standcylindern auf, deren Boden mit Filtrierpapier bedeckt ist. Die in den Pipetten befindlichen Flüssigkeitsreste ziehen sich dann in das Papier, und man hat die Geräte bald trocken. Man soll es sich zur Regel machen, jede Pipette, wenn sie nicht unmittelbar hernach für dieselbe Lösung gebraucht werden soll, sofort nach dem Gebrauch mit Wasser auszuspülen und das Spülwasser durch den Hals abfliessen zu lassen. Man erspart sich dadurch manche „unerklärliche“ Abweichung beim Experimentieren und kann das Fettigwerden des Halses stark hintanhalten.

Zur Abmessung beliebiger Flüssigkeitsvolumen zwischen gegebenen Grenzen dienen geteilte cylindrische Röhren mit Hahn, Büretten. Die Ablesungen an ihnen sind wegen des grösseren Querschnittes weniger genau, als die an Pipetten.

In neuerer Zeit erhält man im Handel Büretten, welche so

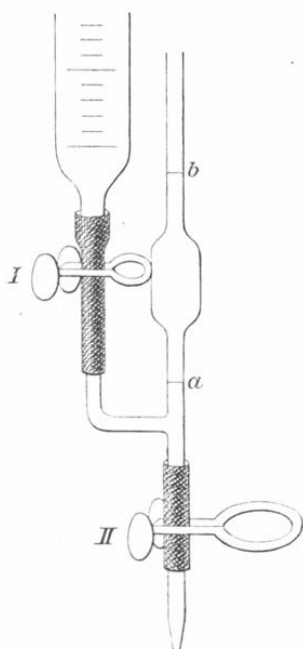


Fig. 82.

sorgfältig hergestellt sind, dass ihre Fehler innerhalb einiger Hundertstel ccm bleiben, wenn man vor der Ablesung etwa $\frac{1}{2}$ Minute wartet. Trotzdem ist es notwendig, jede zu wissenschaftlichen Zwecken benutzte Bürette auf ihre Genauigkeit zu prüfen. Dies geschieht leicht und schnell mittelst folgenden Apparates.

An Stelle der Ausflussspitze wird am unteren Ende der Bürette die Kalibrirvorrichtung *a b* befestigt (Fig. 82), welche wesentlich aus einer Pipette von 1 oder 2 ccm Inhalt (bequem ist wohl ausschliesslich die letztere Grösse) zwischen den Marken *a* und *b* mit einem seitlich angesetzten Rohr besteht, und deren Inhalt zwischen den Strichmarken nach Seite 134 auf eine runde Zahl gebracht wird. Sehr praktisch ist es über und unter *b* einige Teilstriche anzubringen, deren Abstand 1 mm³ entspricht. Man füllt (nach sorgfältiger Entfettung!) die Bürette und sämt-

liche Röhren blasenfrei mit Wasser, stellt dieses in der Bürette

durch den Quetschhahn *I* auf den Nullstrich, durch den Quetschhahn *II* in der Pipette auf den Strich *a*, und lässt nun durch *I* soviel Wasser eintreten, bis es genau bei *b* steht. Die Ablesung an der Bürette wird notiert. Man lässt dann durch *II* genau bis *a* ausfliessen, füllt durch *I* wieder bis *b*, notiert die zweite Ablesung an der Bürette, und so fort, bis man zum untersten Teilstrich gelangt ist. Die Ablesungen an der Bürette geben dann unmittelbar die Stellen, an welchen der Inhalt derselben, vom Nullstrich ab gerechnet, genau die Werte 2, 4, 6, 8... ccm hat, und die Korrektion dieser Stellen besteht in dem Unterschied zwischen dem Nominalwert und dem abgelesenen. So sei beobachtet worden, 0, 1.98, 3.97, 5.99, 8.01, 10.04 etc., die Korrekturen sind dann folgeweise $+ 0.02$, $+ 0.03$, $+ 0.01$, $- 0.01$, $- 0.04$ etc. Man schreibt diese Korrektionsgrössen auf einen schmalen Streifen steifen Papiers, welchen man beim Gebrauch so neben der Bürette befestigt, dass jede Korrektion an der richtigen Stelle steht. Jede abgelesene Zahl an der Bürette wird dann mit der zugehörigen Korrektion versehen, ehe man sie aufschreibt. Die zwischenliegenden Werte werden einfach interpoliert. Zur Kontrolle der Kalibrierpipette kann man ferner das insgesamt abgeflossene Wasser wägen.

Auf die gleiche Weise kann man sich natürlich mit Hilfe einer richtigen Kalibrierpipette eine korrektionsfreie Bürette herstellen. Man befestigt zu diesem Zweck mittels Gummiringe oder Draht einen in mm geteilten Glasstreifen mit der Teilung nach innen an der (ungeteilten) Bürette, und bestimmt die Längen, welche den Multipla des Kalibrierpipettenvolumens entsprechen. Nach Maassgabe des Seite 12 und 37 Gesagten, führt man dann später die Teilung aus.

Für unsere Zwecke dienen fast ausnahmslos Büretten von 20 bis 30 ccm Inhalt, die in Zehntel geteilt sind; die Hundertstel werden geschätzt. Die besten Ablesungen erhält man an Büretten, welche auf der Rückseite den von Schellbach angegebenen schwarzweissen Streifen tragen. Sie geben bei der Betrachtung in auffallendem Licht das beistehende Bild, und der Punkt *a*, wo der Strich scharf eingeschnürt ist, gestattet eine sehr bequeme und scharfe Ablesung, die durch die Parallaxe nur wenig beeinflusst wird.

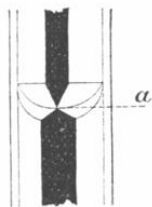


Fig. 83.

Büretten aus gewöhnlichem Glase liest man am besten gegen ein helles Fenster ab, wo der Meniskus schwarz auf hellem Grunde erscheint. Die Anwendung eines schwarzweissen Schirmes, den man hinter die Bürette hält, ist wenig ratsam, da die Lage des schwarzen

Meniskus sehr von der des Hintergrundes abhängig ist. Um überhaupt die Parallaxe zu vermeiden, merkt man sich einen fernen Gegenstand in der Sehlinie, mit dem man bei der Ablesung den Meniskus zur ungefähren Deckung bringt. Ferner kann man an die Rückwand der Bürette ein Stückchen Spiegel legen und so visieren, dass das Spiegelbild des Auges in der selben Höhe ist, wie der Meniskus. Als Ersatz für den „fernen Gegenstand“ kann endlich ein Papierstreifen dienen, der in dem gleichen Abstand, wie die Kubikcentimeterstriche der Bürette deutlich sichtbare Marken hat. Der Streifen wird in einiger Entfernung von der Bürette in angenähert richtiger Höhe vertikal an der Wand oder am Bürettenstativ angebracht. Man bringt beim Visieren den Meniskus mit der entsprechenden Stelle des Papierstreifens zur Deckung. Sehr bequem sind auch ringförmige Kubikcentimeterstriche.

Bei undurchsichtigen Flüssigkeiten benutzt man nicht den untersten Punkt, sondern den Rand des Meniskus zum Einstellen. Die Einstellung wird dadurch wesentlich ungenauer.

Bei physiko-chemischen Arbeiten sind fast immer viele Titrationen derselben Art anzustellen, deren Ausführung durch eine passende Aufstellung der Titriervorrichtung sehr erleichtert wird. Eine Flasche von geeigneter Grösse trägt am Halse eine Messingfassung (Fig. 84), durch welche die Bürette aufrecht erhalten wird. Durch die eine Bohrung des doppelt durchbohrten Stopfens geht eine bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre, welche mit der Bürette, die unterhalb des letzten Teilstriches ein seitliches Ansatzröhrchen trägt, durch Gummischlauch und Quetschhahn verbunden ist. Oben ist die Bürette mit einem durchbohrten Pfropfen verschlossen, von dem durch Vermittelung eines kurzen Glasrohres ein schmaler Gummischlauch mit Mundstück herabhängt. Die Bürette wird durch Saugen am letzteren unter Handhabung des einen Quetschhahns bis zum Nullpunkt gefüllt. (Eine Vorrichtung zur automatischen Nullpunktseinstellung zeigt Fig. 86). Durch die andere Bohrung des doppelt durchbohrten Stopfens geht eine kurze, rechtwinklig gebogene Kapillare, welche die Verbindung mit der Aussenluft herstellt. Die Verdunstung ist so geringfügig, dass sie auch nach

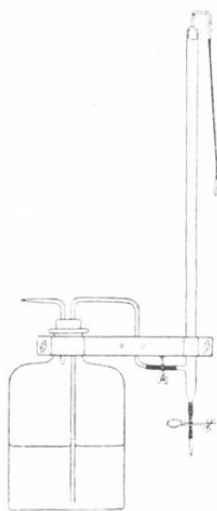


Fig. 84.

Wochen und Monaten nicht messbar wird, nur muss nach jeder längeren Unterbrechung aus der Bürette eine Flüssigkeitsmenge von 5–10 ccm abgelassen werden, um etwaige Konzentrationsänderungen an der Ausflussöffnung unschädlich zu machen. Beim Nichtgebrauch hält man am besten die Bürette bis über den Nullstrich mit der Flüssigkeit angefüllt.

Hat man es mit Flüssigkeiten zu thun, welche gegen die Kohlensäure der Luft geschützt werden müssen (Kali, Barytwasser), so wird die Vorratsflasche sowie die Bürette mit einer Schutzröhre versehen, welche Natronkalk zwischen Wattepfropfen enthält. An der Bürette wird zweckmässig, um die Höhe des Aufbaues zu mindern, die Schutzröhre umgebogen und nach unten geführt (Fig. 85).

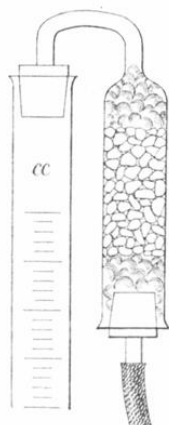


Fig. 85.

Bei Lösungen, wie Jod und Permanganat, welche nicht mit Kautschuk in Berührung kommen dürfen, wendet man Hahnbüretten an, und setzt einen Stutzen oberhalb des Nullstriches an. Das Heberrohr kommt in den mittleren Hals und mündet durch einen Stopfen in die Bürette; an den Stutzen kommt der Gummischlauch zum Ansaugen der Flüssigkeit. Beim Jod ist es gut, sich durch ein eingeschaltetes, mit groben Stücken Tierkohle gefülltes Rohr zu schützen. Man kann dann auch anstatt an der Bürette zu saugen in die Vorratsflasche mittels eines Gummiballs blasen. Einen sehr bequemen Aufbau hat die in Fig. 86 abgebildete Fleischer'sche Bürette. Die Sicherheit beim Titrieren lässt sich sehr erhöhen, wenn man an die Griffe der Glashähne 8 bis 10 cm lange Hebel anbringt, wie in Fig. 86 angedeutet ist.

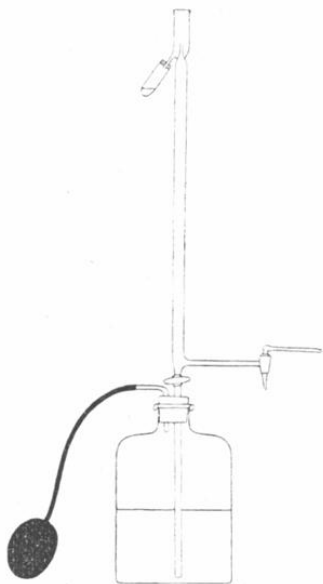


Fig. 86.

In manchen Fällen ist für eine einmalige Titration mehr Flüssigkeit erforderlich, als die Bürette fasst. Um das lästige nochmalige Füllen und Ablesen zu umgehen, wendet man alsdann Büretten an, welche oberhalb des Nullstriches den Körper einer Pipette von entsprechendem

Inhalt tragen. Am oberen Teil giebt eine Marke *b* einen zweiten Nullpunkt an. Es ist am bequemsten, den oberen Teil 20 ccm gross zu nehmen, wenn die Bürette 25 ccm fasst. Je nachdem man in dem Gebiet 0—25 oder in dem Gebiet 20—45 ccm zu arbeiten hat, füllt man die Bürette bis *a* oder bis *b* an, und kann auf diese Weise ohne erhebliche Vermehrung der Länge den Umfang nahezu verdoppeln.



Fig. 87.

Geteilte Pipetten. Für viele Zwecke, namentlich für schnelle Messungen von mässiger Genauigkeit, dienen geteilte Pipetten, die man kurz als Büretten mit angesetztem schmalen Hals und Schnabel bezeichnen kann. Abgebrochene Büretten können häufig zu ihrer Herstellung verwendet werden. Ein Schellbachstreifen vergrössert die Bequemlichkeit des Ablesens. Besonders von den kleinen 1—2 ccm grossen Messpipetten, die in 0.01 oder 0.02 ccm geteilt sind, kann man häufig vorteilhaften Gebrauch machen. Die im Handel befindlichen müssen meist durch erneutes Ausziehen mit einer hinreichend schlanken und schmalen Ausflussspitze versehen werden, da diese nach der üblichen Herstellungsweise viel zu grob und dick für sauberes Arbeiten ist. Auch bedingt das gewöhnlich benutzte sehr dickwandige Rohr merkliche parallaktische Fehler. Bei häufigem Gebrauch solcher Pipetten wird man daher wohl thun, sich selbst welche durch Auswägen und Teilen einer geeigneten Röhre herzustellen, wobei man zweckentsprechendere Formen einhalten kann.

Messkolben und Cylinder. Der Messkolben bedient man sich meist bei der Herstellung von Lösungen vorgeschriebenen Volums. Sie fassen bis zu einer kreisförmigen Marke am Halse den angegebenen Inhalt und müssen vor der Anwendung durch Auswägen revidiert werden. Gewöhnlich findet man sie genügend genau, d. h. den Fehler kleiner als $0.5 \text{ } ^0/_{100}$.

Messkolben sollen für wissenschaftliche Zwecke niemals auf Ausguss benutzt werden, sondern stets auf Einguss. Soll ein bestimmtes Volum einer gegebenen Flüssigkeit abgemessen werden und ist der Kolben nicht trocken, so spült man ihn zweimal mit der Flüssigkeit aus. Gleiches gilt für Pipetten.

Cylinder dienen für ähnliche Zwecke wie Messkolben. Wegen der viel unschärferen Ablesung an der breiten Oberfläche sollen sie nicht als eigentliche Messinstrumente benutzt werden, sondern nur

für rohe Bestimmungen, bei denen es auf mehrere Prozent Fehler nicht ankommt.

Dichte oder spezifisches Gewicht. Das Verhältnis zwischen Raum und Masse, welches je nachdem der erste auf die Einheit der zweiten bezogen wird oder umgekehrt, Räumlichkeit oder Dichte resp. spezifisches Gewicht (richtiger spezifische Masse) genannt wird, erfordert zu seiner Ermittlung die Bestimmung zweier Grössen, der Masse und des Volums. Die Bestimmung des Verhältnisses kann auf dreierlei Weise eingerichtet werden: man bestimmt entweder die Masse eines bekannten Volums, oder man bestimmt das Volum einer gegebenen Masse, oder endlich man ermittelt an einem willkürlich gegebenen Objekt, sowohl die Masse, wie das Volum. Ein weiteres Prinzip der Einteilung ergibt sich aus der Formart des zu messenden Objektes, wonach dasselbe je nachdem es fest, flüssig oder gasförmig ist, verschiedene Methoden erfordert. Am leichtesten und genauesten gestaltet sich die Messung an Flüssigkeiten.

Pyknometer. Ermittelt man das Gewicht einer Flüssigkeit, welche einen Raum von bekannter Grösse ausfüllt, so kann man hieraus die gesuchte Grösse berechnen. Der bekannte Raum wird im allgemeinen durch den Hohlraum eines Gefässes gebildet, welches man mit dem Namen Pyknometer zu bezeichnen pflegt. Das einfachste Pyknometer wird durch einen Messkolben von 20—100 cm dargestellt, das einmal leer, dann mit der Flüssigkeit gefüllt gewogen wird. Durch Engermachen des Halses kann die Genauigkeit gesteigert worden, doch wird das Füllen und Entleeren dann unbequemer, da man sich dazu sehr enger Röhren bedienen muss. Sehr enghalsige Pyknometer füllt man durch abwechselndes Leerpumpen und Verbinden mit dem Flüssigkeitsvorrat. Man verbindet zu diesem Zweck den Pyknometerhals mit einem T-Rohr, dessen mit Hähnen versehene Schenkel einerseits zu der (Wasser-)Luftpumpe, anderseits zu dem Flüssigkeitsbehälter führen.

Wird der (enge) Hals mit einer ausgemessenen Teilung versehen, so kann die Dichte bei verschiedenen Temperaturen mit derselben Füllung bestimmt werden und man hat ein sogenanntes Dilatometer, über das im nächsten Kapitel das Erforderliche gesagt werden soll.

Um den Hohlraum bei einer bestimmten Temperatur mit der Flüssigkeit zu füllen, lässt man das fast bis zur Marke gefüllte Pyknometer in einem Bade von der gewünschten Temperatur. Schüttelt man von Zeit zu Zeit um, so ist Temperatur-Gleichgewicht in 10—20 Minuten erreicht.

Das Pyknometer wird nun bis zur Marke aufgefüllt. Vor dem Wägen darf man nicht vergessen, den Stöpsel und die Innenwandungen des Halses über der Flüssigkeit abzutrocknen.

Trotz genauer Ablesung leicht zu füllende Pyknometer kann man durch Verwendung von Pipetten erhalten. Man füllt eine auf Aufnahme graduierte leere Pipette, durch Ansaugen bis zur Marke und bringt sie mittels eines aus Draht gebogenen Trägers (Fig. 88) auf die Waage. Der Kapillardruck verhindert völlig ein Ausfließen, wenn die Spitze abgetrocknet ist. Hat man sich ein für allemal eine



Fig. 88.

Tara hergestellt, welche gleich dem Gewicht der leeren Pipette nebst ihrem Träger ist, so ergibt die erforderliche Zulage alsbald unmittelbar das gesuchte spezifische Gewicht.

Grössere, als 1 ccm-Pipetten sind zu sperrig. Da die Temperatur der Flüssigkeit nur angenähert bestimmt werden kann, so ist die Genauigkeit der Dichtemessung nur ca. $10/100$.

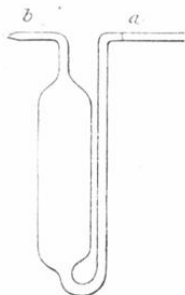


Fig. 89.

Die beiden letzterwähnten Übelstände werden vermieden, wenn man den Hals und den Schnabel der Pipette in geeigneter Gestalt biegt. Man erhält so die Ostwaldsche¹⁾ Form des sogenannten Sprengelschen Pyknometers (Fig. 89). Die Füllung geschieht durch Ansaugen in der Fig. 90 angedeuteten Weise. Den erforderlichen Unterdruck stellt man sich bequem mittels einer etwa litergrossen

Flasche her, auf welche ein T-Rohr gesetzt wird; dieses trägt einerseits einen längeren engen Gummischlauch, der über *b* zu schieben

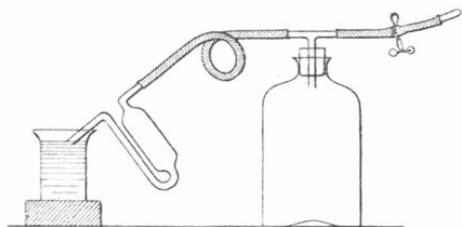


Fig. 90.

ist, andererseits einen kurzen Gummischlauch nebst Quetschhahn. Ein einmaliges Saugen genügt, um den zur schnellen Füllung mehrerer Pyknometer ausreichenden Unterdruck zu erzeugen.

Das gefüllte Pyknometer wird fast vollständig in ein Bad getaucht, und so auf die gewünschte Temperatur gebracht; hierbei stellt man den Meniskus auf die Marke *a* ein. Steht der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 16, 396 (1877).

Meniskus über a hinaus, so berührt man die kapillar ausgezogene Spitze von b mit Fliesspapier, enthält dagegen das Pyknometer zu wenig Flüssigkeit, so berührt man b mit einem Tropfen der Flüssigkeit, der an einem Glasstabe hängt.

Wird das Pyknometer 1. leer, 2. mit Wasser von bekannter Temperatur gefüllt, und 3. mit der zu messenden Flüssigkeit bei derselben Temperatur gefüllt, gewogen, so hat man unter Berücksichtigung von Seite 128 und 129 die erforderlichen Daten um die Dichte der Flüssigkeit zu berechnen und zwar für die Temperatur, bei der das Pyknometer bis zur Marke eingestellt wurde.

Je nach der angestrebten Genauigkeit macht man die Apparate grösser oder kleiner; für sehr exakte Messungen kann man bis zu 30 ccm hinauf, für solche von mittlerer Genauigkeit (± 0.0001) auf 5 ccm herabgehen. Einer Vergrößerung der Genauigkeit wird eine Grenze weniger durch die Wägungsfehler als durch die der Temperatur gesetzt; könnte man letztere vermeiden, so würden Pyknometer von 200 g Inhalt eine Genauigkeit bis ± 0.000002 oder 0.000003 erreichen lassen.

Die Apparate nach dem Pipettenprinzip haben vor den Fläschchen den grossen Vorzug der leichten Füllung, Entleerung und Reinigung. Zu letzterem Zweck spült man nach dem Aussaugen oder Ausblasen der Flüssigkeit (die stets durch den weiteren Arm a gehen soll) einigemal mit Wasser nach und erwärmt das Pyknometer, während ein schneller Luftstrom durchgesogen wird, durch stetiges Hin- und Herbewegen hoch über einer Flamme; das Trocknen erfolgt so in wenigen Minuten.

Bei sehr genauen Bestimmungen hat man darauf zu achten, dass das Glas, wenn es durch die Wärme ausgedehnt war, sein ursprüngliches Volum beim Erkalten nicht sofort wieder annimmt. Da wegen des schnellen Trocknens eine Erwärmung nicht wohl zu umgehen ist, so mache man es sich zur Regel, diese Erwärmung längere Zeit (unter Umständen einige Tage, vergl. das Seite 64 Gesagte) vor jedem Gebrauch vorzunehmen. Es ist also prinzipiell jedenfalls sicherer, die Erwärmung zu vermeiden; die Reinigung und Trocknung des Pyknometers kann dann durch folgeweise Anwendung von Wasser, Alkohol und Äther geschehen, welch letzterer durch einen Luftstrom sehr schnell zum Verdampfen gebracht werden kann. Jedoch ist hierbei grosse Vorsicht erforderlich, da nicht frisch destillierter Äther nur zu leicht merkliche Rückstände beim Verdampfen hinterlässt.

Wägung von Glasgefässen. Glas ist ein Material, welches

je nach der vorangegangenen Behandlung merklich verschiedenes Gewicht zeigen kann. Denn es ist an seiner Oberfläche mit einer Schicht adsorbierten Wassers bedeckt, welches einen äusserst geringen Dampfdruck hat, bei höherer Temperatur aber fortgeht; je nachdem man das Glas mit dieser Wasserschicht oder ohne dieselbe wägt, erhält man verschiedene Zahlen.

Man erhält die übereinstimmendsten Wägungen, wenn man das Glas, bevor es auf die Wage gebracht wird, befeuchtet und mit weichen Leintüchern oder Josefpapier (in photographischen Handlungen käuflich) abtrocknet; man bringt es so mit dem Maximum der Wasserschicht zur Wägung. Nur in solchen Fällen, wo diese Behandlung ausgeschlossen ist, soll man von dieser Regel abgehen: natürlich muss man stets, da das Glas meist als Gefäss für einen Stoff dient, dessen Gewicht aus dem Unterschiede des leeren und des gefüllten Gefässes ermittelt werden soll, beide Wägungen nach gleicher Vorbehandlung des Glases ausführen.

Dichtebestimmung mit der Pipette. Sehr schnelle Bestimmungen, die auf 0.001 genau sind, lassen sich mittelst einer gewöhnlichen Pipette ausführen, indem man den Pipetteninhalt in ein tariertes Wägegläschen fliessen lässt und die Gewichtszunahme bestimmt.

Hydrostatische Wage. Das stets gleiche Flüssigkeitsvolum lässt sich ferner noch durch Eintauchen eines Körpers in die Flüssigkeit zur Wägung bringen, indem man entweder den Tauchkörper an der Wage befestigt, und seinen Gewichtsverlust in der Flüssigkeit bestimmt, oder indem man die Flüssigkeit auf der Wage ins Gleichgewicht bringt, und ihre Gewichtszunahme nach dem Einsenken des Tauchkörpers ermittelt. Letztere Methode ist aus mehreren Gründen die weniger zweckmässige und daher auch die ungebräuchlichere; sie wird in der That nur in Ausnahmefällen Anwendung finden.

Indes ist auch das erste Verfahren im allgemeinen weder genauer, noch bequemer als das mit dem Sprengelschen Pyknometer und hat insbesondere den Nachteil, dass alle Strömungsbewegungen während der Wägung Fehler bedingen würden, deren Betrag sich nicht abschätzen lässt, da die Temperatur der Flüssigkeit schwer mit Genauigkeit gleichförmig zu machen ist. Unter besonders günstigen Bedingungen kann aber das Verfahren sehr genau sein. Siehe darüber Kohlrausch. Wied. Ann. 56. 185 (1895).

In einer besonderen Form ist indessen die Methode für annähernde Bestimmungen (auf drei geltende Ziffern) von F. Mohr sehr bequem gestaltet worden. Teilt man nämlich den Arm der benutzten Wage in zehn gleiche Teile und stellt sich Reitergewichte her, deren Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Senkkörpers (eines ganz kurzen, an einem dünnen Platindraht hängenden Thermometers) in Wasser, resp. einem Zehntel und einem Hundertstel des Gewichtsverlustes gleich sind, so kann man das spezifische Gewicht durch unmittelbare Ablesung bestimmen¹⁾.

Damit die Wage im Wasser im Gleichgewicht ist, muss man ein Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Schwimmers in Wasser an den Haken hängen, welcher den Schwimmer trägt. Ein zweites gleiches Gewicht in der Gestalt eines Reiters kann auf dem Wagebalken so lange verschoben werden, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Dies gilt für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind; bei leichteren Flüssigkeiten wird das erste Gewicht vom Haken entfernt.

Um die Stellung des Reiters genauer zu bestimmen, ist der Wagebalken durch Einkerbungen in zehn gleiche Teile geteilt, und der Reiter wird in die Kerbe gehängt, welche seiner wahren Stellung nach der Seite der Mittelachse zunächst liegt. Alsdann wird mit einem Reiter von zehnfach geringerem Gewicht ähnlich verfahren; der Hundertstelreiter pflegt zwischen zwei angrenzenden Abteilungen des Wagebalkens eben nur einen kleinen Unterschied erkennen zu lassen, so dass man seine Stellung nur auf eine ganze Abteilung bestimmen kann. Schreibt man die von der Mittelachse aus gezählten Nummern der Einkerbungen, in denen die Reiter hängen, folgeweise als Decimalen für den ganzen, den Zehntel- und den Hundertstelreiter auf, indem man, je nachdem das erste Gewicht im Hacken hängt oder nicht, mit 1 oder 0 beginnt, so hat man das gesuchte spezifische Gewicht der Flüssigkeit, wie sich leicht aus dem Hebelsatz ergibt.

Eine recht zweckmässige Änderung hat die Mohrsche Wage durch Reimann erfahren, welcher zwischen den Wagebalken und den Schwimmkörper eine Wagschale einschaltete und den Schwimmkörper genau 1 ccm oder 10 ccm gross machte. Dies gelingt, indem man ihn etwas zu gross anfertigt, und einen zu diesem Zweck vorgesehenen massiven Glasansatz so lange abschleift, bis das am Gewichtsverlust von genau 1, resp. 10 g erkennbare richtige Volum

¹⁾ Die von Westphal konstruierte Form der Mohrschen Wage hat nur zwei Achsen und befindet sich im Gleichgewicht, wenn der Schwimmer in der Luft hängt.

vorhanden ist. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass man gewöhnliche Gewichtssätze benutzen kann, indem das aufgelegte Gewicht unmittelbar nach Anbringung des Decimalkommas das spezifische Gewicht ergibt. Die Waage ist auch zweiachsig, die Teilung des Balkens fällt fort.

Der versenkte Schwimmer. Mit dem eben erwähnten Verfahren in nächster Beziehung steht eine ungemein empfindliche Methode, zwar nicht das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit zu bestimmen, wohl aber wenn es (durch Verdünnen oder dergl.) veränderlich ist, einen bestimmten Wert desselben zu erkennen.

Schwebt in einer Flüssigkeit völlig untergetaucht ein Körper von annähernd gleichem spezifischen Gewicht, den man am besten in der Gestalt einer hohlen Glaskugel mit angesetztem Schwanz aus massivem Glase herstellt, so genügen sehr kleine Unterschiede der Dichte, um ein Auf- oder Absteigen zu bewerkstelligen.

Um von der Genauigkeit des Verfahrens eine Vorstellung zu geben, sei erwähnt, dass bei 18° eine Temperaturänderung von 0.03° mit einem Schwimmer von 2–3 ccm bereits einen sehr deutlichen Unterschied giebt. Dies entspricht etwa 5 Einheiten der sechsten Dezimale und man wird bei entsprechender Sorgfalt bis auf 1 oder 2 Einheiten gelangen können.

Feste Körper. Die Messung von Volumen aus der Gestalt fester Körper ist nur in seltenen Fällen ausführbar, nämlich nur dann, wenn die Gestalt geometrisch hinlänglich genau definiert ist, und eine genügende Messung der erforderlichen Grössen gestattet. Dies wird bei Kugeln, Cylindern, Kegeln und prismatisch geformten Körpern zutreffen. Die erforderlichen Messungen kommen dann auf Längenbestimmungen heraus, über welche das nötige oben (S. 29) mitgeteilt worden ist. Als einfachste, allerdings wenig genaue Methode bei unregelmässig gestalteten festen Körpern ist die unmittelbare Messung des Volums in einem geteilten Gefäss anzuführen. Man bringt in ein solches, z. B. ein unten zugeschmolzenes Bruchstück einer verunglückten Bürette, zunächst eine Flüssigkeit, liest ihren Stand ab, bringt den festen Körper hinein, wobei man sorgfältig die Luftblasen entfernt, und liest den neuen Stand ab; der Unterschied giebt das gesuchte Volumen.

Die Genauigkeit der Methode ergibt sich daraus, dass man unter solchen Umständen auf 0.02 ccm wird ablesen können; beträgt also das verdrängte Volumen 1 ccm, so ist die Bestimmung auf 2 Prozent genau; der prozentische Fehler ist ferner umgekehrt proportional dem verdrängten Volumen.

Statt das verdrängte Flüssigkeitsvolum zu messen kann man es wägen. Man wägt den Stoff trocken in einem Flaschenpyknometer, füllt bis zur Marke mit einer Flüssigkeit von bekannter Dichte auf und wägt wieder. Ist das Gewicht des leeren Pyknometers und sein Inhalt bekannt, so ergibt eine leichte Rechnung das Volum des festen Stoffes. Die absolute Genauigkeit hängt von der Genauigkeit ab, mit welcher auf die Marke eingestellt werden kann, die prozentische ist auch bei diesem Verfahren umgekehrt proportional dem Volum des festen Körpers. Der wesentliche Vorzug gegenüber dem vorigen Verfahren besteht darin, dass man durch Auspumpen oder Auskochen etwaige Luftblasen sehr vollständig entfernen kann.

Ist das Volum grösserer Stücke des festen Stoffes zu messen, so bedient man sich des in Fig. 91 abgebildeten Pyknometers. Wenn der Hals nicht zu dünn im Glase ist, so ist bei sauber hergestellten Schleifflächen und nicht allzu cylindrischem Stopfen, das Volum bis zur Mündung der Durchbohrung auf ca. ± 0.001 ccm definiert.



Fig. 91.

Als Flüssigkeit ist Wasser nicht zweckmässig, da es schlecht benetzt und viele Stoffe löst; man kann in solchen Fällen manchmal eine gesättigte Lösung des Stoffes anwenden. In den meisten Fällen werden flüchtige Kohlenwasserstoffe, Benzol oder wohlfeiler technisches Toluol, auch nicht zu leicht flüchtiger Petroleumäther dienen können, welche gut benetzen und sich von den untersuchten Stoffen später leicht durch Abdunsten entfernen lassen.

Viel besser ist die indirekte Volumbestimmung des verdrängten Wassers nach dem archimedischen Prinzip aus dem Gewichtsverlust des eingetauchten Körpers.

Diese hydrostatische Methode lässt sich sowohl auf einzelne Stücke, die nicht zerkleinert werden sollen (wie z. B. Krystalle), wie auch auf kleine Bröckchen und Pulver anwenden. Im ersten Falle wird das Objekt zunächst in der Luft gewogen, sodann mittelst eines feinen Platindrahtes, den man nach Lummer und Kurlbaum galvanisch platinirt¹⁾ und ausglüht (Kohlrausch), im Wasser hängend wieder gewogen. Für die zweite Operation wird am besten die Wage zunächst in das Gleichgewicht gebracht, nachdem der Platindraht am Haken derselben befestigt und so tief in das Wasser getaucht ist, wie dies später der Fall sein soll; man eliminiert auf diese Weise am sichersten den durch den Einfluss der kapillaren Anziehung bedingten Fehler.

1) Siehe weiter unten bei „Elektrische Leitfähigkeit“.

Die Wägungen unter diesen Umständen pflegen weniger genau auszufallen, als wenn die Wage frei schwingen kann; der mögliche Fehler ist auf etwa 1 mg zu schätzen. Danach kann man leicht die Genauigkeit ermessen, welche für das Endergebnis zu erwarten ist: der mögliche Fehler beträgt etwa 0.001 ccm; der prozentische Fehler ist also dem Volum des eingetauchten Stückes umgekehrt proportional.

Hat man es mit kleinen Brocken oder mit Pulver zu thun, so tariert man unter Wasser ein an einem Platindraht hängendes passendes Gefäss, am zweckmässigsten einen kleinen Platintiegel, bringt den Körper hinein, und wiederholt die Wägung unter Wasser. In diesem Falle ist es zweckmässiger, das Gewicht des Körpers hernach zu bestimmen, indem man den Tiegel nebst seinem Inhalt aus dem Wasser nimmt, das Wasser durch Abgiessen und Verdunsten entfernt, und die erforderlichen Wägungen ausführt.

Bei der Anwendung von Brocken und Pulvern ist besondere Rücksicht auf die Entfernung anhaftender Luftbläschen zu nehmen. Verträgt es die Substanz, so ist Auskochen ein gutes Mittel; ist die hohe Temperatur bedenklich, so erreicht man dasselbe durch Auskochen unter vermindertem Druck.

Mit besonderer Sorgfalt hat man bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Stoffe auf die gute Definition der untersuchten Objekte zu achten. In den meisten Fällen handelt es sich um krystallisierte Stoffe, Naturprodukte oder künstliche. Nun pflegen Krystalle bei ihrer Bildung fast ausnahmslos Mutterlauge einzuschliessen, Höhlungen entstehen zu lassen u. s. w., so dass die Beschaffung gut definierten, d. h. hinreichend einheitlichen Materials sehr erhebliche Schwierigkeiten macht. Auf die groben, die übrigen Unsicherheiten meist weit übersteigenden Fehler, welche hierdurch bedingt werden, hat Retgers¹⁾ besonders energisch hingewiesen; in der That zeigt ein Blick auf die von F. W. Clarke²⁾ mit so grosser Geduld und Vollständigkeit gesammelten Daten, wie unglaublich gross die Unterschiede selbst bei gewöhnlichen, leicht „rein“ zu erhaltenden Salzen sind; Unterschiede von 3 bis 5 % sind nicht selten, und sind fast völlig auf die schlechte Beschaffenheit des Versuchsmaterials zurückzuführen.

Methode des Schwebens. Für unsere Zwecke ist keine Methode der Dichtbestimmung bei festen Körpern geeigneter, als

1) Ztschr. f. ph. Ch. 3, 289. 1889.

2) Constants of Nature I. 1888.

die zuerst von Davy angegebene „Methode des Schwebens“. Diese beruht darauf, dass man durch Vermischung zweier Flüssigkeiten, von denen die eine leichter, die andere schwerer ist, als der zu untersuchende Stoff, eine Flüssigkeit von gleicher Dichte herstellt, wie der feste Stoff, was man am Schwebenbleiben des letzteren in der Flüssigkeit erkennt. Die Dichte der Flüssigkeit wird dann nach den besprochenen Methoden, am einfachsten mittelst der Pipette bestimmt.

Leider ist das sonst vorzügliche Verfahren nicht allgemein anwendbar, weil es an Flüssigkeiten von genügend hohem spezifischen Gewicht fehlt¹⁾. Am geeignetsten hat sich bisher Methylenjodid (von V. Goldschmidt vorgeschlagen) erwiesen, dessen spezifisches Gewicht 3.3 ist²⁾; durch Verdünnen mit Benzol, zweckmässiger Toluol oder Xylol, kann man es bis auf 0.9 vermindern. Stoffe, welche von diesen Flüssigkeiten angegriffen oder aufgelöst werden, wie namentlich organische Verbindungen, können in wässrigen Lösungen von Kaliumquecksilberjodid oder Baryumquecksilberjodid (bis $d = 3.5$) untersucht werden. Da solche Stoffe meist kein hohes spezifisches Gewicht haben, so wird man hier kaum jemals an die Grenze der Möglichkeit des Verfahrens gelangen.

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, dass man in einem passenden Gefäss (einem kleinen Stöpselcylinder) den zu untersuchenden Stoff in Gestalt eines gröblichen Pulvers mit einem passend erscheinenden Gemisch von Methylenjodid und Toluol übergiesst und je nachdem das Pulver auf dem Boden liegen bleibt oder oben schwimmt, erstere oder letztere Flüssigkeit zufügt, zuerst in grösseren Gaben, zuletzt tropfenweise, bis das Schweben erreicht ist. Bei der ungemeinen Feinheit dieser Reaktion erreicht man das absolute Schweben meist nicht, da schon die langsamen Temperaturänderungen, welche die Flüssigkeit im Allgemeinen erfährt, eine Umkehrung der Bewegung bewirken. Man begnügt sich also mit sehr langsamen Bewegungen auf- oder abwärts, oder nimmt als Endreaktion die Erscheinung, dass einige wenige Partikel sinken, während die meisten langsam aufsteigen.

Retgers hat (a. a. O.) die Einzelheiten dieses Verfahrens mit

1) Körper von grösserem spezifischen Gewicht können durch eine Glasklammer zum Schweben gebracht werden. Über Vorsichtsmassregeln vergl. Retgers, Zeitschr. physik. Chem. 4, 189 (1889).

2) Billiger und beständiger, aber weniger dicht ist Acetylentetrabromid: Muthmann. Daselbst. 29, 176 (1899). Über Flüssigkeitskombination bis $D = 3.7$ siehe Retgers. Daselbst. II, 328 (1893).

grosser Ausführlichkeit erörtert, und insbesondere dargelegt, dass fast ausnahmslos angenommen werden darf, dass die schwersten Teilchen, die zuletzt zum Aufsteigen kommen, die reinsten sind. Denn die gewöhnlichen Fehler der Krystalle, Mutterlaugeneinschlüsse und Höhlungen bedingen, da die Mutterlauge fast stets leichter ist, als die Krystallsubstanz, eine Verminderung des spezifischen Gewichts; Ursachen zu einer Vermehrung desselben lassen sich dagegen nicht absehen. Man wird daher auf die zuerst aufsteigenden Teilchen keine Rücksicht nehmen, sondern sich an die schwersten halten.

Gas. Allgemeines über das spezifische Gewicht und Volum derselben. Der Begriff der Dichte oder des spezifischen Gewichts wird bei Gasen¹⁾ teilweise anders definiert, als bei festen und flüssigen Stoffen. Zunächst wird als absolute Dichte eine Grösse bezeichnet, welche der früheren Definition entspricht: sie ist die Masse des in der Volumeinheit enthaltenen Gases, wobei erstere in Grammen, letztere in Kubikcentimetern auszudrücken ist. Da aber das Volum der Gase mit Druck und Temperatur sich stark ändert, so muss weiterhin ein Normalzustand definiert werden, in welchem das Gas gemessen werden soll. Als Normaltemperatur gilt 0° C., die Temperatur des schmelzenden Eises. Als Normaldruck gilt der Druck von 76 cm Quecksilber (von 0°, in Meereshöhe und unter 45° geogr. Breite), welcher aber schlecht definiert ist²⁾; theoretisch bei weitem vorzuziehen ist der Druck von 1000000 Dynen pro Quadratcentimeter, welcher sehr angenähert 75 cm Quecksilber beträgt.

Unter normalen Umständen (bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck) wiegt 1 ccm Luft 0.001293 g, 1 ccm Sauerstoff wiegt 0.0014290 g und 1 ccm eines beliebigen Gases, dessen Molekulargewicht M ist, wiegt $\frac{M}{32} \times 0.0014290 = 0.000044656 M$.

Man bedarf dieser Zahlen, wenn man aus dem gemessenen Volum eines bekannten Gases das Gewicht zu bestimmen hat, indem man zunächst, gemäss der Gleichung

$$p_0 v_0 = \frac{pv}{1 + 0.00367 t}, \quad v_0 = \frac{pv}{76 (1 + 0.00367 t)}$$

1) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, Seite 59.

2) Da das Gewicht einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 cm Querschnitt mit der geographischen Breite und der Meereshöhe des Ortes veränderlich ist, so ist bei sehr genauen Messungen darauf Rücksicht zu nehmen. Vgl. Lehrb. d. Allg. Ch. I, 165.

das auf 0^0 und 76 cm Druck reduzierte Volum v_0 des bei dem Druck p (in cm Quecksilber) und der Temperatur t^0 C. gemessenen Gases, welches das Volum v in ccm ablesen liess, berechnet, und den erhaltenen Wert mit dem fraglichen Faktor multipliziert.

Neben dieser absoluten Dichte wird noch eine andere Gas- und Dampfdichte benutzt, welche als das Verhältnis der Gewichte gleicher Volume des fraglichen Gases und von atmosphärischer Luft (beide bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen) definiert wird. Dieses Verhältnis ist wegen des übereinstimmenden Verhaltens der Gase gegen Druck und Temperatur unabhängig von dem (gemeinsamen) Wert der letzteren, und dient daher sehr zweckmässig zum Ausdruck für das Verhältnis zwischen Raum und Masse.

An Stelle der Luft kann jedes andere Gas benutzt werden. Für chemische Zwecke dient ein imaginäres Gas, welches 32 mal so leicht, wie Sauerstoff ist. Da die relativen Gasdichten sich verhalten, wie die Molekulargewichte, so ist es offenbar am einfachsten, sie numerisch gleich den Molekulargewichten zu machen; das Molekulargewicht des Sauerstoffs aber ist 32. Von diesem Gase würde 1 ccm unter normalen Umständen 0.000044656 g wiegen. Ist daher das Gewicht des Gases gleich g , und sein reduziertes Volum gleich v_0 , so ist das Molekulargewicht M

$$M = \frac{g}{0.000044656 v_0} = 22393 \frac{g}{v_0}.$$

Das Volum von 32 g Sauerstoff im Normalzustande ist 22393 ccm. Den gleichen Raum nimmt ein Gramm-Molekulargewicht oder ein Mol jedes anderen Gases bei 0^0 und 76 cm Druck ein. Bei der Temperatur t und dem Druck p ist dieses gemeinsame Molekular-Volum = $22393 \frac{(1 + 0.00367 t) 76}{p}$ ccm.

Bestimmung der Gasdichte. Die Dichte eines bei Zimmertemperatur noch vollkommen gasförmigen Stoffes wird meistens derart bestimmt, dass man die Masse eines bekannten Volums durch Wägung ermittelt. Zur Herstellung bestimmter Volumina dienen Glaskölbchen, die mit kleinen, aber gut schliessenden Hähnen versehen sind. Ihr Inhalt (inklusive Hahnstopfendurchbohrung!) wird durch Auswägen mit Wasser oder Quecksilber (Füllung durch Auspumpen nach S. 141) bestimmt; der Inhalt kann bei Messungen von mittlerer Genauigkeit ($\pm 2\%$) unter Umständen nur 3—10 ccm gross gewählt werden.

Man wägt das Kölbchen 1. in möglichst luftleerem Zustand, 2. mit dem fraglichen Gas gefüllt. Die Differenz ergibt das Gewicht des Gases. Durch Division mit dem Voluminhalt erhält man die Dichte. Waren Druck und Temperatur des Gases im Moment, wo der Hahn abgedreht wurde, bekannt, so liegen alle Daten vor um die Dichte im Normalzustand zu berechnen. Um die Unterschiede des Atmosphärenauftriebes bei den einzelnen Wägungen zu eliminieren, dient als Hauptgegengewicht ein zugeschmolzenes Kölbchen, dessen Gesamtvolum möglichst gleich dem Gesamtvolum des Messkölbchens ist.

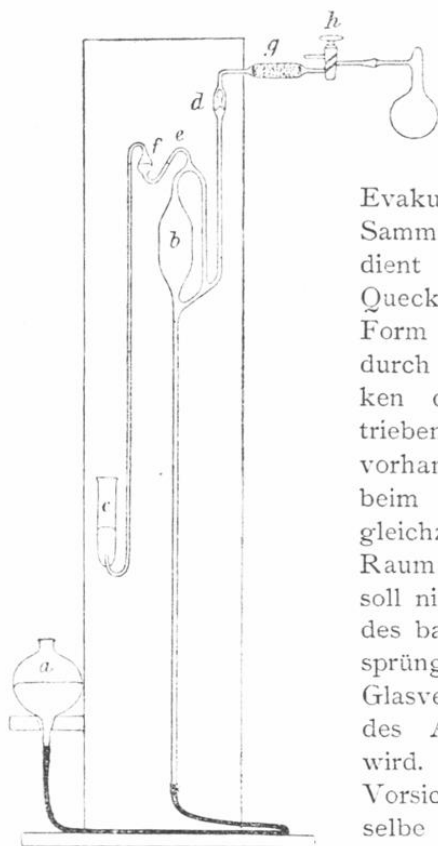


Fig. 92.

Über Einzelheiten siehe Rayleigh Proc. Royal Soc. 55, 340 (1899) u. Morley Z. physik. Chem. 20, 68, 242, 417 (1896).

Luftpumpen, Hähne, Schiffe, Gasometer.

Zum Evakuieren von Gefäßen, sowie zum Sammeln und Transportieren von Gasen dient zweckmässig die Töplersche Quecksilberluftpumpe, von der eine Form in Fig. 92 abgebildet ist. Sie wird durch abwechselndes Heben und Senken des Quecksilberbehälters *a* betrieben. Beim Heben wird das in *b* vorhandene Gas durch *c* verdrängt; beim Senken wird *b* evakuiert und gleichzeitig mit dem auszupumpenden Raum verbunden. Der Inhalt von *b* soll nicht unter 100 ccm sein. An Stelle des barometerlangen *n*-Rohres der ursprünglichen Konstruktion kann das Glasventil *d* dienen, wodurch die Höhe des Apparates wesentlich verringert wird. Das Ventil erfordert jedoch einige Vorsicht bei den ersten Hüben, da dasselbe bei zu plötzlichem Steigen des Quecksilbers zertrümmert werden kann.

Wenn der zu evakuierende Raum einigermaßen ausgepumpt ist, so steigt das Quecksilber überhaupt nicht mehr bis zum Ventil, wenn dieses etwa 15–20 cm höher als *e* angebracht ist. Das Ventil soll nicht konisch, sondern rund

eingeschliffen sein, wie Fig. 93 zeigt. Die Krümmung bei *e* ist wesentlich (Reimerdes), da hierdurch die Gefahr des Zertrümmerns durch hinaufgeschleudertes Quecksilber sehr verringert wird. Die kleine Erweiterung *f* dient zum Sammeln der letzten Reste des Gases, welches durch *c* erst dann verdrängt wird, wenn es sich genügend angehäuft hat.



Fig. 93.

Eine Gefahr des Überlaufens in *c* ist bei rechtzeitigem Senken des Reservoirs *a* nicht vorhanden, da beim Senken Quecksilber aus *c* zurücksteigen muss. Beim Heben ist *a* etwas geneigt zu halten, damit sich keine Wirbel bilden, die Luft nach *b* mitreißen könnten. In den letzten Stadien des Auspumpens muss man nach dem Senken von *a*, den Raum *b* zunehmend länger mit dem auszupumpenden Gefäß in Verbindung lassen, da die sehr kleinen Druckunterschiede sich nur langsam ausgleichen. Ein Mass für den im Apparate noch herrschenden Druck giebt die Grösse der Gasblasen in *c* beim Heben von *a*.

Um das Eindringen von Wasserdampf in die Pumpe zu verhindern, müssen die Gase durch, nicht über Phosphorpentoxyd geleitet werden. Dieses befindet sich zwischen Glaswolle eingeschlossen im Rohre *g*, welches einerseits an die Pumpe, andererseits an den Dreiweghahn *h* angeblasen ist. Es ist ratsam, das Phosphor-pentoxyd im Sauerstoffstrom umzusublimieren.

Eine jederzeit leicht zu improvisierende Pumpe nach dem Sprengelschen Prinzip, die ebenfalls die ausgepumpten Gase zu sammeln gestattet, ist in Fig. 94 abgebildet. Das Fallrohr besteht aus einem gewöhnlichen Biege-

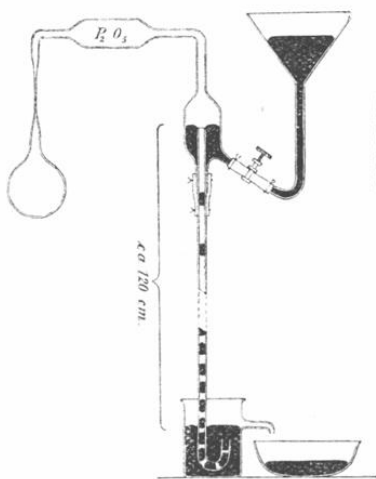


Fig. 94.

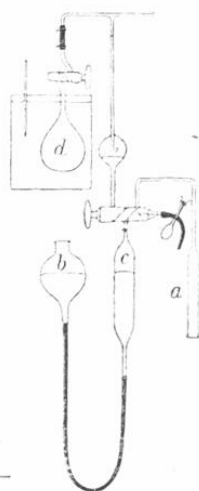


Fig. 95.

rohr von ca. 1 mm Öffnung; die Enden müssen rundgeschmolzen sein. Über automatische Pumpen nach dem Sprengelschen Prinzip, die indes kein Sammeln der Gase gestatten, siehe Krafft, Ber. 28, 2583 (1895) und 29, 1322 (1896).

Zum Sammeln und Aufbewahren wertvoller Gase, die mittelst der Pumpe aus irgend welchem Raum ausgepumpt worden sind, kann häufig der in Fig. 95 abgebildete Apparat von Nutzen sein. Der Trichter *a* wird in *c* (Fig. 92) über die Mündung des Zuleitungsrohres gestülpt und vollständig mit Quecksilber gefüllt, wozu der mit Quetschhahn versehene Gummischlauch dient. Das aus *b* (Fig. 92) herausgedrückte Gas sammelt sich im Trichter und kann durch Senken des Reservoirs *b* bei passender Hahnstellung in das Rohr *c* übergeführt werden, von wo es durch Heben von *b* bei geeigneter Hahnstellung in den gewünschten Raum gebracht werden kann. Fig. 95 zeigt die Verbindung, wie sie bei der Überführung in ein Kölbchen *d* für Dichtebestimmungen erforderlich ist.

Bei Glashähnen sichert eine schräge Bohrung eher Luftdichtigkeit, als eine gerade. Als gutes Schmiermittel für Hähne kann ein Gemenge von 7 T. geschmolzenem Kautschuk, 3 T. Vaseline und 1 T. Paraffin oder von 2 T. Wollfett (Lanolin) mit 1 T. weissem Wachs dienen. Geschmierte Schliffe müssen beim Aufeinanderreiben vollständig durchsichtig erscheinen, anderenfalls entweder zu viel Schmiermittel aufgetragen wurde oder die Reibflächen nachgeschliffen werden müssen¹⁾.



Fig. 96.

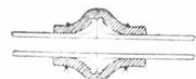


Fig. 97.



Fig. 98.

Zu vorübergehenden gasdichten Verbindungen von Räumen dienen häufig „Schliffe“, die ganz ebenso behandelt werden, wie Hähne. Ein bequemer Schliff mit Quecksilberdichtung ist der von Kahlbaum angegebene Fig. 96, den man sich auch leicht aus einem gewöhnlichen Schliff durch einen Kork und ein darübergeschobenes Glasrohr improvisieren kann.

Sehr bequem ist auch die von v. Babo (Fig. 97) und von Ramsay (Fig. 98) angegebene Form der Schliffe. Bei der

Ramsayschen Verbindung müssen die beiden Röhren genau gleichen äusseren

Durchmesser haben; die Berührungsflächen müssen eben abgeschliffen sein; bei *a* wird die Fuge zwischen Gummischlauch und Glasrohr mit etwas Kautschukschmiermittel gedichtet.

Einzelheiten über Arbeiten mit Gasen sind in dem demnächst erscheinenden Buch von Travers über diesen Gegenstand zu finden.

¹⁾ Über Quecksilberverschlüsse, sog. Ventilröhren siehe Wied. Ann. 12, 430 und

Indirekte Gaswägung. Häufig kann das zu messende Gas in eine bequem wägbare feste oder flüssige Verbindung übergeführt werden (z. B. CO_2 in CaCO_3) oder aus einer festen oder flüssigen Verbindung entwickelt werden (O aus KClO_3). Die Gaswägung läuft dann auf die Bestimmung der Gewichts-differenz der reagierenden Stoffe vor und nach dem Versuch heraus. Zur Dichte-Bestimmung ist dann nur die Volummessung des Gases erforderlich.

Messung eines Gasvolums. Zur Messung unbekannter Gasvolumina dienen kalibrierte Büretten, ähnlich wie sie zu Flüssigkeitsmessungen benutzt werden. Wegen der Notwendigkeit der Reduktion auf den Normalzustand müssen Temperatur und Druck des Gases bekannt sein. Bei Messungen mittlerer Genauigkeit nimmt man für die Temperatur des Gases die Zimmertemperatur an. Bei einigermaßen genauen Messungen muss die Gasbürette in einen Wassermantel eingeschlossen werden, dessen Temperatur man bestimmt. Um den Druck messen resp. regulieren zu können, lässt man das Büettenrohr durch einen Gummischlauch mit einem verstellbaren Niveauröhr kommunizieren. Noch bequemer zum Ablesen ist ein feststehendes Niveauröhr, das man zweckmässig (besonders wenn Quecksilber als Sperrflüssigkeit dient) dicht neben die Gasbürette im Wassermantel anbringt. Um den etwaigen Einfluss der Kapillarität zu vermeiden, wählt man die Lumina von Bürette und Niveauröhr gleich. Es resultiert dann die in Fig. 99 dargestellte Einrichtung.

Durch den Mantel lässt man entweder einen konstant temperierten Wasserstrom durchfliessen (die Temperatur des Leitungswassers ist häufig sehr schwankend!) oder nimmt Wasser von Zimmertemperatur, durch welches man von Zeit zu Zeit mit Hilfe eines Gummiballs und Glasrohres einige Luftblasen zum Durchrühren bläst.

Das Dichten des Wassermantels macht Schwierigkeiten, wenn man zum Verschluss sich eines Korkstopfens bedient (was mancherlei Bequemlichkeiten bietet). Durch eine Schicht in geschmolzenem Zustande aufgeschossenen Wachs-Kolophoniumkitts ist Wasserdichtigkeit leicht zu erzielen.

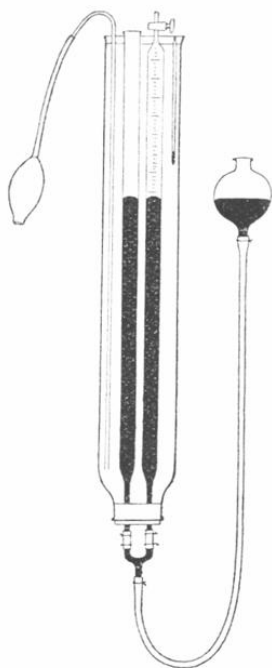


Fig. 99.

Man vergesse nicht den Korkstöpsel durch Drahtligaturen vor dem Herausfallen zu schützen.

Die Gasbüretten werden nach der Seite 136 angegebenen Methode kalibriert, wobei man sich beim Kalibrieren derselben Flüssigkeit bedient, welche später als Sperrflüssigkeit dienen soll.

Als Sperrflüssigkeiten kommen Quecksilber, Wasser und Glycerin in Frage. Das teure Quecksilber hat den Vorzug eines nicht messbaren Dampfdruckes und eines verschwindend kleinen Lösevermögens für Gase. Die gleichen Vorzüge hat Glycerin, dessen Lösevermögen für Gase, soweit bekannt, ausserordentlich klein ist; unangenehm ist seine grosse Zähigkeit. Wenn Wasser als Sperrflüssigkeit dient, so muss dessen Dampfdruck vom Gesamtdruck des feuchten Gases abgezogen werden. Das reduzierte Gasvolum ist also

$$V_0 = V \frac{p - p_w}{760 (1 + 0.00367 t)}$$

Wo V das abgelesene Volum, t die Celsius-temperatur, p den Druck des feuchten Gases, p_w den der Temperatur t entsprechenden Dampfdruck des Wassers bedeuten; p und p_w sind in mm Quecksilber auszudrücken.

Dampfdruck des Wassers von -10^0 bis $+100^0$ in Millimetern Quecksilber¹⁾.

t	p	Δ	t	p	Δ	t	p	Δ
-10	2.13	0.17	0	4.58	0.35	10	9.22	0.64
9	2.30	0.19	+1	4.93	0.37	11	9.86	0.67
8	2.49	0.20	2	5.30	0.39	12	10.53	0.71
7	2.69	0.21	3	5.69	0.42	13	11.24	0.75
6	2.90	0.23	4	6.11	0.45	14	11.99	0.80
5	3.13	0.25	5	6.56	0.47	15	12.79	0.84
4	3.38	0.27	6	7.03	0.50	16	13.63	0.89
3	3.65	0.29	7	7.53	0.53	17	14.52	0.95
2	3.94	0.31	8	8.06	0.56	18	15.47	1.00
-1	4.25	0.33	9	8.62	0.60	19	16.47	1.05
0	4.58		10	9.22		20	17.52	

1) Die Zahlen dieser Tabelle sind derart berechnet, dass die Abweichungen der Ergebnisse von Wiebe (76^0 bis 100^0) und Thiesen und Scheel (-10^0 bis $+25^0$) von den Regnault-Brochschens Zahlen graphisch interpoliert wurden und letztere Zahlen entsprechend korrigiert sind.

t	p	Δ	t	p	Δ	t	p	Δ	t	p	Δ
20	17.52		40	55.16		60	149.32		80	355.4	
21	18.63	1.11	41	58.17	3.01	61	156.38	7.06	81	370.0	14.6
22	19.80	1.17	42	61.32	3.15	62	163.72	7.34	82	385.1	15.1
23	21.03	1.23	43	64.62	3.30	63	171.35	7.63	83	400.8	15.7
24	22.33	1.30	44	68.07	3.45	64	179.28	7.93	84	417.0	16.2
25	23.71	1.38	45	71.68	3.61	65	187.53	8.25	85	433.7	16.7
26	25.16	1.45	46	75.46	3.78	66	196.10	8.57	86	451.0	17.3
27	26.68	1.52	47	79.41	3.95	67	205.0	8.9	87	468.8	17.8
28	28.28	1.60	48	83.54	4.13	68	214.3	9.3	88	487.2	18.4
29	29.96	1.68	49	87.85	4.31	69	223.9	9.6	89	506.2	19.0
		1.77			4.50			9.9			19.6
30	31.73	1.86	50	92.35	4.69	70	233.8	10.3	90	525.8	20.3
31	33.59	1.96	51	97.04	4.89	71	244.1	10.7	91	546.1	20.9
32	35.55	2.06	52	101.93	5.10	72	254.8	11.1	92	567.0	21.6
33	37.61	2.16	53	107.03	5.32	73	265.9	11.5	93	588.6	22.3
34	39.77	2.27	54	112.35	5.55	74	277.4	11.9	94	610.9	23.0
35	42.04	2.38	55	117.90	5.79	75	289.3	12.3	95	633.9	23.7
36	44.42	2.50	56	123.69	6.03	76	301.6	12.8	96	657.6	24.4
37	46.92	2.62	57	129.72	6.28	77	314.4	13.2	97	682.0	25.2
38	49.54	2.75	58	136.00	6.53	78	327.6	13.7	98	707.2	26.0
39	52.29	2.87	59	142.53	6.79	79	341.3	14.1	99	733.2	26.8
40	55.16		60	149.32		80	355.4		100	760.0	

Über eine Vorrichtung zur mechanischen Reduktion eines Gasvolums auf den Normalzustand vergl. Lunge, Ber. **23**, 440 (1890). Über Gasmess- und Gasanalyseverfahren vergl. die Monographien von Bunsen, Winkler, Hempel. Über eine Vorrichtung den Messbereich einer Gasbürette zu vergrössern vergl. Bleier, Ber. **30**, 2759 (1897).

Ausflussmethode. Für rasche Bestimmungen von mässiger Genauigkeit eignet sich die Bunsensche Methode, die Gasdichte aus der Ausflussdauer zu bestimmen. Nach Graham und Bunsen ist unter sonst gleichen Umständen die Ausflussdauer eines Gases durch eine feine Öffnung proportional der Quadratwurzel aus der Dichte.

Für derartige Dichtebestimmungen dienen Röhren, die mit zwei Marken versehen sind und die oben durch eine dünne Platinplatte abgeschlossen sind, in der sich eine sehr feine Öffnung befindet. Je nachdem, ob man Wasser oder Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet nimmt man die Apparate Fig. 100 oder Fig. 101. Zur Ausführung der Messung füllt man die Röhre bis unter die

untere Marke mit dem Gas, öffnet den Hahn und beobachtet mittelst einer Rennuhr die Zeit, welche die Flüssigkeit braucht, um von der

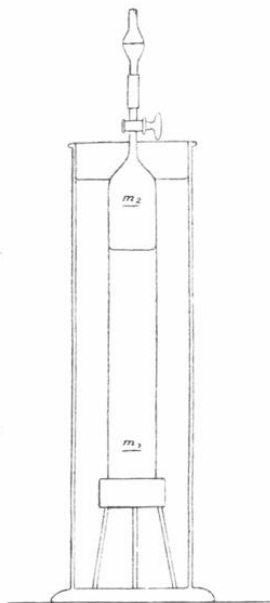


Fig. 100.

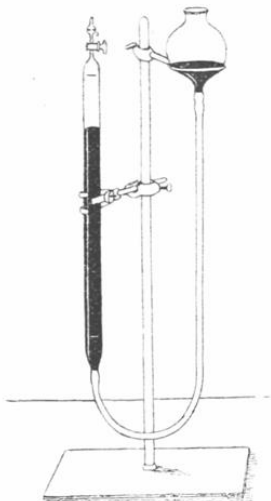


Fig. 101.

unteren Marke bis zur oberen zu gelangen. Unmittelbar vor jeder Versuchsreihe bestimmt man die Konstante des Apparates, indem man wiederholt ein Gas von bekannter Dichte (etwa Luft) unter den gleichen Bedingungen, wie beim Hauptversuch (Niveau-Unterschied!) einigemal ausströmen lässt und die zugehörigen Zeiten bestimmt. Die Dichte der Luft bezogen

auf Sauerstoff = 32 kann bei derartigen Bestimmungen zu 28.8 angenommen werden.

Bestimmung der Dampfdichte nach dem Verdrängungsverfahren. Von den zahllosen hierfür vorgeschlagenen Apparaten ist der von V. Meyer der bequemste und für annähernde Bestimmungen auf 3 bis 5 Prozente Abweichung geeignetste. Er beruht, wie bekannt, darauf, dass der entstehende Dampf ein gleiches Volum Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur verdrängt; diese Luft wird bei Zimmertemperatur und dem herrschenden Barometerstande gemessen. Die vom Erfinder gegebene Anordnung ist mit einigen kleinen Verbesserungen folgende. Zur Erwärmung dient ein Cylinder mit unten angeblasener, kugelförmiger Erweiterung, in welcher die Heizflüssigkeit: Wasser, Anilin, Methylsalicylat, Anthracen, Quecksilber, Schwefel, so zum Sieden gebracht wird, dass die Dämpfe sich im oberen Drittel des Halses verdichten. Das Dampfgefäß enthält am Boden etwas Asbest, um nicht durch das herabfallende Substanzkügelchen zerschlagen zu werden, und läuft in einen engeren Hals aus, auf den oben zweckmässig kein erweitertes

Stück folgt. Mit dem Halse ist die Fallvorrichtung verbunden, welche einen schräg liegenden Glasstab t enthält, der durch einen übergebundenen elastischen Kautschukschlauch beweglich gemacht wird, so dass er herausgezogen werden kann, um dem Substanzkügelchen s den Durchgang zu gestatten. An der anderen Seite befindet sich ein kurzes Gasentwicklungsrohr, welches durch einen längeren Gummischlauch mit starken Wänden und geringem Lumen (1—2 mm) mit dem Gasmessapparat verbunden ist.

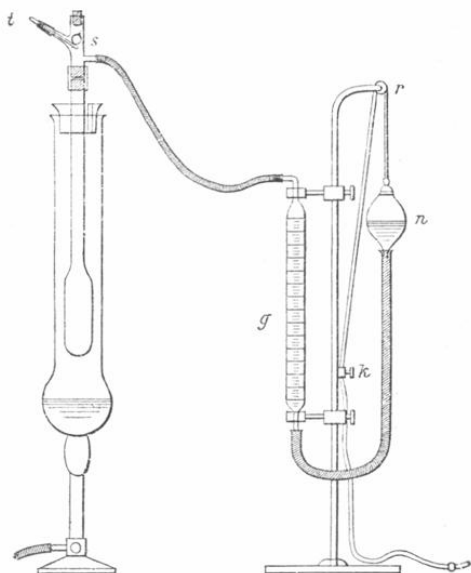


Fig. 102.

Zur Ausführung des Versuches wird das gefüllte Substanzkügelchen an seinen Ort gebracht, die Heizvorrichtung bei geöffnetem Stopfen des Fallapparates in Thätigkeit gesetzt, das Wasser in dem Messrohre auf den Nullstrich gebracht und nach dem Ausgleich der Temperatur der Stopfen geschlossen. Man beobachtet noch einige Zeit, ob der Wasserstand unverändert bleibt, regelt ihn nöthigenfalls und lässt dann durch Zurückziehen des Glasstabes t (Fig. 102) das Kügelchen fallen. Als bald beginnt ein Übertreten der Luft in die Messröhre; man folgt dem Vorgange durch Senken des Wassergefäßes n und liest, wenn nach einigen Minuten der Stand des Wassers in der Röhre sich nicht ändert, diesen ab. Das gefundene Luftvolum ist gleich dem Volum des Dampfes unter Reduktion auf die Temperatur in der Gasbürette.

Die Einbringung der Substanz erfolgt, wenn es sich um feste Körper handelt, in massiven Stücken, die nöthigenfalls durch Pressen herzustellen sind, oder nach V. Meyer in Eimerchen aus Woodschem Metall¹⁾. Flüssigkeiten werden in Kügelchen mit zwei Spitzen, die vorher gewogen waren, eingesogen, worauf die Spitzen zugeschmolzen werden. Hält man die Spitzen schmal und dünn im Glase, so gelingt das Zuschmelzen sehr leicht. Es ist wünschenswert,

¹⁾ Ber. 23, 313 (1890).

die Kugeln möglichst vollständig anzufüllen, damit sie schon durch die Ausdehnung der Flüssigkeit, und nicht erst durch die Dampfbildung springen. Ein anderes, recht brauchbares Verfahren ist, die eine Spitze vor dem Füllen durch Eintauchen in geschmolzenes Woodsches Metall zu verstopfen, darauf das Kügelchen durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen in gewöhnlicher Weise zu füllen und die andere Spitze zuzuschmelzen. Die Tara des Kügelchens ist natürlich nach dem Anbringen des Metallstopfens zu nehmen.

Das Zuschmelzen der Kügelchen kann durch ein einfaches Zusammenfallenlassen des in die Flamme gehaltenen Röhrenendes erfolgen, oder durch „Abziehen“, indem man das Röhrchen an passender Stelle erweicht, und das überstehende Ende mit der Pinzette fasst und abzieht. Das letztere Verfahren bietet einen sichereren Schluss; man darf aber dabei nicht vergessen, bei der Wägung des gefüllten Kügelchens die abgezogene Spitze dazu zu legen, nachdem man sie durch Erwärmen von etwa darin gebliebener Flüssigkeit befreit hat. Handelt es sich um sehr leicht flüchtige Flüssigkeiten z. B. Äther, so gelingt das Abschmelzen nur dann, wenn man das Kügelchen mit einer Pinzette hält.

Findet man Schwierigkeit, ein Kügelchen von gewöhnlicher Form ohne Verlust zuzuschmelzen, so kann man sie in der Gestalt Fig. 103 anfertigen, welche ein bequemerer Arbeiten nach der Füllung gestattet. Der umgebogene Arm muss kurz, etwa bei *a* abgeschmolzen werden, um das Hängenbleiben zu verhindern. Beim Füllen durch Ansaugen wird der Arm *b* senkrecht in die Flüssigkeit getaucht.

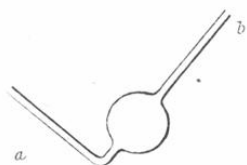


Fig. 103.

Beim Verfahren von V. Meyer braucht die Temperatur des Heizbades nicht bekannt zu sein, sie muss nur konstant bleiben; in die Gleichung geht nur die Zimmertemperatur ein, bei welcher die Ablesung in der Gasmessröhre gemacht wird. Man liest ein an dem Stativ des Apparates aufgehängtes Thermometer ab. Ein Fehler von einem Grad in der Temperaturbestimmung bedingt einen Fehler von 0.3 Prozent in der Dichte.

Über gleichzeitige Temperatur- und Dampfdichtebestimmung siehe Mensching und Meyer, Zeitsch. f. physik. Chem. **1**, 145 (1887). Ferner Biltz, Daselbst **19**, 385 (1896), wo auch Literaturangaben, ferner Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung (Berlin, 1898). Über Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem

Druck: Schall, Berl. Ber. **23**, 919 (1890) und Bleier und Kohn, Wien. Monatsh. **20**, 909 (1899).

Verfahren von Dumas. In einem Kolben von 30 bis 200 ccm, dessen Hals schmal ausgezogen ist, werden einige Gramm der Substanz gebracht, worauf der Kolben in ein Bad gesenkt wird, dessen Temperatur mindestens 20° oberhalb der Siedetemperatur des Stoffes liegt. Nachdem keine Dämpfe mehr entweichen, wird der Hals der Länge nach erhitzt, um etwa anhaftende Flüssigkeit zu verdampfen, und dann abgeschmolzen, wobei Temperatur und Barometerstand notiert werden. Zur Bestimmung des Gewichtes der Substanz verfährt man meist ebenso, wie es Seite 152 bei der Beschreibung der Gaswägung permanenter Gase besprochen wurde.

Diese Art der Gewichtsbestimmung des Dampfes ist sehr unzweckmässig und sollte nur im Notfalle gehandhabt werden. Da es sich bei der Anwendung des Verfahrens von Dumas meist um etwas schwerer flüchtige Stoffe handelt, die bei Zimmertemperatur oder 0° nur einen sehr kleinen, wenn überhaupt messbaren Dampfdruck haben, so verfährt man weit zweckmässiger so, dass man nach dem Abschmelzen des Kolbenhalses das Ende desselben nach unten richtet, abkühlt, um den Dampf in der Spitze zu verdichten, und diese mit der Substanz darin nochmals abschmilzt. Man braucht dann zur Bestimmung des Gewichtes nur das abgeschmolzene Stück mit der Substanz darin zu wägen, es zu zerschneiden und nach dem Vertreiben der Substanz durch Erhitzen zurückzuwägen, und vermeidet so eine grosse Anzahl von Fehlerquellen.

Auch kann, wo es angeht, die unmittelbare Gewichtsbestimmung durch ein chemisch-analytisches Verfahren ersetzt werden, welches häufig weit genauere Messungen gestattet, als die Wägung. Handelt es sich z. B. um die Dampfdichte des Jods, so kann man die im Kolben als Dampf vorhanden gewesene Menge durch Ausspülen des Kolbens mit Jodkaliumlösung und Titrieren mit Thiosulfat viel genauer bestimmen, als durch Wägung. Denn man kann in diesem Falle mit $\frac{1}{100}$ -normaler Lösung auf einen Tropfen, d. h. $\frac{1}{20}$ ccm und somit 0.06 mg Jod messen, während die Wägung des Kolbens und die Bestimmung des Luftgewichtes schwerlich auf 1 mg genau ausgeführt werden kann. Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei Stoffen mit kleinem Molekulargewicht. Führt man bei der Dampfdichtebestimmung des Phosphors beispielsweise diesen in Magnesiumpyrophosphat über, so hat man statt der ungeschickten Wägung des Kolbens die bequeme Wägung eines 3.6 mal so schweren Niederschlages auszuführen.

Verfahren von Gay-Lussac und Hofmann. Eine Röhre von 2 bis 3 cm Weite und etwa 90 cm Höhe, die ihrer Länge nach mit einer Millimeterteilung versehen und in Bezug auf ihren

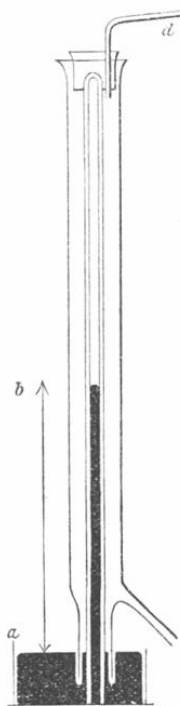


Fig. 104.



Fig. 105.

Rauminhalt untersucht ist, wird sorgfältig mit Quecksilber gefüllt, und in einer Wanne aufgestellt. Über die Röhre wird ein Mantel geschoben, den man zweckmässig, etwas abweichend von der üblichen Form, wie in der Fig. 104 herstellt. Der Mantel ist unten verjüngt, so dass er das Messrohr frei durchlässt und oben mit einem ausgehöhlten Stopfen verschlossen, der das Rohr in der Achse des Mantels festhält, und durch den das Dampfrohr *d* eintritt. Unten tritt der Mantel einige Centimeter tief unter das Quecksilber; auch kann er mit dem Messrohr durch ein übergeschobenes Stück weiten Gummischlauches verbunden werden.

Soll der Mantel für Röhren verschiedener Länge dienen, so kann man durch den oberen Stopfen einen verschiebbaren Stab führen, welcher unten umgekehrt becherförmig erweitert ist, um die Röhre festzuhalten, Fig. 105.

Zur Ausführung des Versuchs bringt man die gewogene Flüssigkeit in einem kleinen vollständig gefüllten Röhrchen mit eingeriebenem Glasstöpsel von unten durch das Quecksilber der Wanne in das Rohr hinein. Bei leicht verdampfenden Flüssigkeiten muss hierbei das Rohr so weit schräg gehalten werden, dass es vollständig mit Quecksilber gefüllt ist, da anderenfalls das Rohr durch emporgeschleudertes Quecksilber zertrümmert werden kann.

Hierauf wird oben in den Dampfmantel Dampf eingeleitet. Je nach der erwünschten Temperatur wählt man verschiedene Flüssigkeiten. Da der Dampf der Substanz in der Röhre unter vermindertem Druck steht, so braucht die Temperatur den gewöhnlichen Siedepunkt der Substanz nie zu übersteigen, und kann sogar, wenn

man passende Verhältnisse (grosser Raum, geringe Substanzmenge) wählt, erheblich tiefer liegen.

Die Temperatur ergibt sich meist genau genug aus dem bekannten Siedepunkt der Heizflüssigkeit. Das Volum wird an der Teilung abgelesen, wobei man auf die Wärmeausdehnung des Glases Rücksicht nimmt. Der Druck ist gleich dem Barometerstand minus der Quecksilberhöhe ab , wobei nicht zu vergessen ist, dass die letztere bei höherer Temperatur an der Millimeterskala am Glas abgelesen ist, und demgemäss reduziert werden muss. Auch muss oberhalb 100° auf den Dampfdruck des Quecksilbers Rücksicht genommen werden.

Letztere Korrektion ist sehr unsicher, da der Quecksilberdampf nur sehr langsam diffundiert und daher erst nach relativ langer Zeit (ca. 4—5 Stunden je nach Temperatur und Volum) seinen vollen Partialdruck ausübt. Für Bestimmungen mittlerer Genauigkeit ($\pm 2\%$) kann man den Dampfdruck des Quecksilbers mit der Hälfte des theoretischen Wertes in Rechnung bringen. Für genauere Bestimmungen muss die Korrektion experimentell ermittelt werden; vergl. Young, Zeitschr. physik. Chem. **29**, 210 (1898).

Dampfdruck des Quecksilbers in Millimetern Quecksilber.

100 ⁰	0.3	200 ⁰	17	300 ⁰	242
110	0.5	210	24	310	300
120	0.8	220	32	320	369
130	1.2	230	43	330	451
140	2	240	57	340	548
150	3	250	74	350	663
160	4	260	97	360	798
170	6	270	123	370	955
180	9	280	155	380	1140
190	12	290	195	390	1347

Kalibrierung von Gasmessröhren. Gasmessröhren werden wie andere Messgefässe möglichst unter den Umständen kalibriert, unter denen sie gebraucht werden. Bei dem Messapparat Fig. 102, S. 159 für den Apparat nach V. Meyer wird die verdrängte Luft über Wasser aufgefangen, und es gelten daher alle Regeln, welche S. 136 für die Kalibrierung von Büretten gegeben sind. Messröhren für den Gay-Lussac-Hofmannschen Apparat müssen dagegen mit Quecksilber trocken ausgewertet werden. Die Arbeit geschieht nach Bunsen in der Weise, dass man ein kurzes, starkwandiges,

einerseits zugeschmolzenes, andererseits eben abgeschliffenes Rohr von 2 bis 10 cm Inhalt (je nach der zu untersuchenden Röhre) blasenfrei mit Quecksilber füllt, und nach dem Aufdrücken einer eben abgeschliffenen Glasplatte in die umgekehrt aufgestellte Röhre entleert. Man entfernt auch hier durch Bewegen die Luftblasen und liest an der Millimeterteilung die Einstellung des Quecksilbers ab. Als dann wird eine zweite Portion Quecksilber eingetragen, wieder abgelesen, und so fort. Indem man durch Wägung des Quecksilbergehaltes des Messglases das Volum des letzteren nach S. 129 bestimmt, kann man eine Tabelle zusammenstellen, welche den zu jeder Ablesung gehörigen Inhalt der Röhre angiebt. Des bequemeren Gebrauchs der Tabelle wegen berechnet man die Volume, welche für die ganzen Centimeter der Skala gelten, und fertigt sich kleine Interpolationstafeln (ähnlich, wie sie bei Logarithmentafeln in Gebrauch sind), um die Millimeter und ihre Zehntel berechnen zu können.

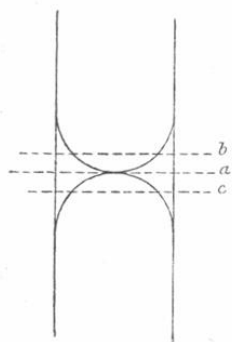


Fig. 106.

Vor Berechnung der Tabelle hat man noch auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, dass der Quecksilbermeniskus während der Kalibrierung die entgegengesetzte Lage hat, wie bei dem Gebrauch der Röhre. Der Inhalt ist daher im letzteren Falle um den doppelten Betrag des ringförmigen Raumes grösser, welcher zwischen dem Meniskus und seiner

horizontalen Berührungsebene liegt. Um diese Berichtigung anzubringen, dient die nachstehende, von Bunsen angegebene Tabelle.

Durchmesser der Röhre	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	cm
Berichtigung	0.114	0.106	0.096	0.088	0.076	0.064	0.052	0.040	cm

Die Tabelle wird in der Weise benutzt, dass die unter „Berichtigung“ gegebene Zahl in Centimetern bei der Kalibrierung von der Ablesung an der Millimeterskala des Messrohres in Abrechnung gebracht wird, falls, wie das üblich ist, die Bezifferung vom geschlossenen Ende nach dem offenen hin geführt wird. Die Zahl giebt folgendes an. Denkt man sich den unteren Meniskus in eine Ebene abgeflacht, so würde diese, der Linie *c* entsprechend, das wahre dem eingegossenen Quecksilber entsprechende cylindrische Volum in der Röhre darstellen, und die Korrektur für den Meniskus würde gleich der Entfernung *ac* sein. Wird die Röhre aber

in umgekehrter Stellung benutzt, so ist an dem entsprechenden Meniskus weiter die Korrektur ba anzubringen, so dass die gesamte Verbesserung bc beträgt. Diese Grösse bc ist es nun, welche nach Bunsens direkten Messungen in die Tabelle aufgenommen ist.

Neuntes Kapitel.

Wärmeausdehnung, Siedepunkt, Dampfdrucke und kritische Grössen.

Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. Zur Messung des Einflusses der Temperatur auf das Volum der Flüssigkeiten dienen thermometerähnliche Gefässe, von Kopp Dilatometer genannt. Die einfachste, von Kopp angegebene Form ist in Fig. 107 *a* gezeichnet; sie besteht aus einer ziemlich weiten Kapillare, an welche unten eine Kugel geblasen ist, und die oben eine heberförmige Krümmung besitzt. Das Instrument wird durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen, zuletzt Siedenlassen der eingesogenen Flüssigkeit, während das umgebogene Ende in ein die Flüssigkeit enthaltendes Gefäss taucht, gefüllt. Durch Erhitzen des oberen Teiles der Kapillare bis zu dem Punkt, an dem der Flüssigkeitsfaden enden soll, wird die Füllung für die Beobachtung geregelt.

Eine verbesserte Form ist unter *b* abgebildet. Sie unterscheidet sich von der vorigen durch die unten angesetzte und nach oben geführte zweite Kapillare, welche eine bequemere Füllung gestattet. Man taucht zu diesem Zweck das Dilatometer in umgekehrter Stellung in die entgaste Flüssigkeit, und saugt an der kurzen Röhre. Nach dem Aufrechtstellen lässt man soviel Flüssigkeit auslaufen, bis die Kapillare zum gewünschten Punkt gefüllt ist, und verschliesst die Öffnung.

Bei der Anwendung wässriger Lösungen kann der Verschluss einfach durch etwas Siegellack bewirkt werden. Bei organischen

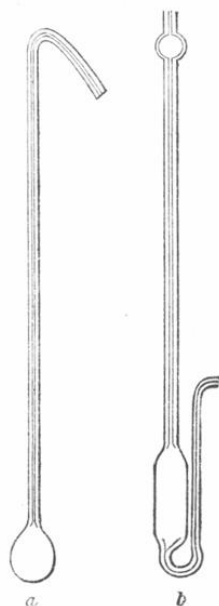


Fig. 107.