

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Anhang

Eigenschaften beziehen. Hierher gehören die Ermittlung des Unterschiedes von Dichte, Brechungsvermögen, Reibung, Oberflächenspannung, Gesamtenergie etc. der ursprünglichen Stoffe einer-, des Gleichgewichtsgemenges andererseits. Die Methoden 1, 2 und 3 stehen in gewisser Hinsicht zwischen dieser letzten Methode und den übrigen (4 bis 9), welche sich auf das Vorhandensein spezifischer Eigenschaften gründen.

Beispiele der Anwendung obiger Methoden finden sich unter anderem in den folgenden neueren Arbeiten. Skraup, Wien. Monatsh. Chem. **15**, 775 (1895); Küster, Berl. Ber. **31**, 1847 (1898); v. Ende, Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 129 (1901); Abel, daselbst **26**, 380 (1901); Ley, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 193 (1899); Winkelblech, daselbst **36**, 546 (1901); Calvert, daselbst **38**, 513 (1901); Hantzsch und Vagt, daselbst **38**, 705 (1901); Koelichen, daselbst **33**, 129 (1900); Gahl, daselbst **33**, 178 (1900); Skirrow, daselbst **37**, 84 (1901); Abegg und Riesenfeld, daselbst **40**, 84 (1902); Donnan, daselbst **19**, 465 (1896); Ogg, daselbst **27**, 285 (1898); Bodländer und Fittig, daselbst **39**, 597 (1901); Smeaton, daselbst (1902); Morse, daselbst (1902).

Anhang.

Verzeichnis der im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig
abgehaltenen Übungen.

I. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkts- erniedrigung.

Erforderlich: Gefrierapparat (Fig. 188, Seite 288); Beckmann-Thermometer (Fig. 189, Seite 290); $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Thermometer; thiophenfreies oder durch Ausfrieren gereinigtes Benzol; Kampfer in Stücken; Kaliumchlorid oder -nitrat.

a) Kampfer in Benzol. Reinigen und Vorrichten des Gefrierapparates; Glasröhrchen zur Führung des Rührerstiels (Seite 289); Rührer darf Thermometerkugel nicht reiben. Einstellung des Thermometers (Seite 290); hierbei ist Thermometer bereits in Kork befestigt, da anderenfalls beim Einsetzen leicht Quecksilber im Reservegefäß abreist. Abschlagen des Quecksilbers bei ca. 8° . Abwägen des

Benzols (Seite 292). Kampfer wird mit Messer in Stückchen von 0.1 bis 0.3 g geschnitten. Bestimmung des Gefrierpunkts des reinen Benzols (Seite 289). Im Kältebad ist Eis und Wasser. Impfstift meist nicht erforderlich. Bestimmung wird mehrfach wiederholt. Ebenso Gefrierpunktsbestimmung jeder Lösung. Im ganzen drei- bis viermaliger Einwurf von Kampfer.

Berechnung: Molekulargewicht des Kampfers (zulässiger Fehler $\pm 5\%$); osmotischer Druck der Lösungen; Schmelzwärme des Benzols.

b) Elektrolyt (z. B. KCl) in Wasser. Quecksilber wird bei ca. $+4^{\circ}$ abgeschleudert. Kältebad besteht aus feingestossenem Eis und techn. Kochsalz. Impfstift (Seite 293) erforderlich. Kaliumchlorid (trocken!) wird entweder fein gepulvert aus Wägeröhrchen eingeschüttet oder mit etwas Alkohol zu Klümpchen eingetrocknet (Seite 292). Im übrigen Bestimmung wie unter a). Ausserdem ein Versuch bei verschiedenen Überkaltungsgraden.

Berechnet wird scheinbares Molekulargewicht (Fehler $\pm 2\%$) und Dissoziationsgrad. Unterkühlung muss nach Seite 300 berücksichtigt werden.

c) Fakultativ: Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung unter Berücksichtigung der Konvergenztemperatur.

[Van't Hoff, 2, 46, 54; Ostwald, 194, 207, 211; Nernst, 141, 251, 340, 349)]¹.

2. Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung.

Erforderlich: Beckmann-Thermometer (Fig. 189, Seite 290); $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Thermometer; für a) Siedeapparat mit Luftmantel (Fig. 200, Seite 302); ca. 20 Platintetraëder (Fig. 122, Seite 178); für b) Siedeapparat mit Dampfmantel (Fig. 201, Seite 302); Granaten, Flüssigkeitspipette (Fig. 206, Seite 305); ferner möglichst wasserfreier Äther; Benzol; Kampfer; Äthylbenzoat.

a) Kampfer in Äther. (Apparat mit Luftmantel.) Abschleudern des Quecksilbers bei etwa 40° . Tetraëder durch Ausglühen gereinigt. Aufbau des Apparates, wobei zu beachten, dass Wasser im Kühler in richtiger Richtung fliesst und dass Apparat nicht hermetisch verschlossen ist. Als Kühlwasser zweckmässig

¹) Die angeführten Seitenzahlen in Van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie; Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie (3. Aufl.); Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.); Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (2. Aufl.) verweisen auf die theoretische Seite der ausgeführten Messungen.

Eiswasser. Abwägen des Äthers und Kampfers wie bei Gefrierpunktsbestimmung. Heizflamme: kleine leuchtende Bunsenflamme. Flamme durch Schornstein oder sonst irgendwie vor Luftzug schützen. Kräftig sieden lassen (Seite 304). Kondensationsgrenze etwa in der Mitte des Kühlers. Eventuell ist dauernde Temperaturerhöhung zu berücksichtigen (Seite 304). Im ganzen werden ca. vier Portionen zu je ca. 0.15 g Kampfer eingetragen.

Berechnung: Molekulargewicht (Fehler $\pm 3^0/0$); osmotischer Druck; Verdampfungswärme.

b) Äthylbenzoat in Benzol. (Porzellan- oder Glasdampfmantel). Siederohr mit eingeschmolzenem Platindraht und Granaten als Füllmaterial. Die Granaten werden mit Benzol ausgewaschen, getrocknet und in etwa 3 cm hoher Schicht eingetragen. Das Kühlwasser (Wasserleitung) passiert zuerst Kühler des Siedegefäßes, dann Kühler des Mantels. Im Mantel Granaten und etwa ein bis zwei cm hohe Schicht Benzol. Heizung mit zwei leuchtenden Bunsenbrennern, die so lange verschoben und reguliert werden, bis gleichmässiges kräftiges Sieden. Äthylbenzoat (je etwa 5 bis 10 Tropfen) mittelst Pipette durch geraden Kühler eingeführt; um Austropfen zu unterbrechen, muss zurückgesogen werden.

Berechnung: Molekulargewicht (Fehler $\pm 3^0/0$); osmotischer Druck; Verdampfungswärme.

c) Fakultativ: Dampfdruckerniedrigung nach Mitführungsmethode. Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer.

[Van't Hoff, 2, 49; Ostwald, 202; Nernst, 140, 257].

3. Kalorimetrie.

Erforderlich: Kalorimeter (Fig. 135, Seite 196), zwei in 0.02^0 oder 0.01^0 geteilte Thermometer (eventuell zwei Beckmann-Thermometer); Metallschutzhülle (Fig. 145, Seite 213).

a) Bestimmung der Neutralisationswärme von HCl mit $NaOH$. Man stellt sich kohlenstofffreie Natronlauge her, am einfachsten indem man gewöhnliche sehr konzentrierte Lauge einige Zeit mit gelöschtem Kalk erhitzt, in Flasche mit Natronkalkrohr absitzen lässt und darauf durch dünne Lage Asbest mit einer Schicht Kalk filtriert. Die klare Lösung wird auf $\frac{1}{1}$ normal gebracht. Inzwischen beide Thermometer nach Seite 71 verglichen, eventuell auch mit Normalthermometer, wegen Gradwert (Seite 298). Kalorimeter vorgerichtet, mit Wasser beschickt und über Nacht sich selbst überlassen. In Kalorimetergefäß (ca. 450 ccm Inhalt) 200 ccm $\frac{1}{2} n$ HCl + 100 ccm Wasser (damit Thermometerkugel bedeckt), am

besten ebenfalls über Nacht. Gefäss für Natronlauge (100 ccm), wie Fig. 145, Seite 213, so klein, dass Thermometerkugel bedeckt. Ausführung des Versuchs und Berechnung nach Seite 213 und 198. Wärmekapazität des Kalorimetergefässes durch Gewichtsbestimmung, des Thermometers nach Seite 192 durch Volumbestimmung (der Quecksilberkugel allein).

Berechnung: Reaktionswärme für $HCl + Na OH$ in Kilojoule und grossen Kalorien. Zulässiger Fehler $\pm 2\%$.

[Van't Hoff, 1, 142, 151, 157; Ostwald, 261, 402; Nernst, 554, 560, 607; Le Blanc, 94].

b) Bestimmung der Lösungswärme von KCl oder KNO_3 . Ausführung nach Seite 211. Im Kalorimeter sind ca. 450 ccm Wasser. Es werden ca. 10 g sehr fein gepulvertes trockenes Salz eingetragen.

Berechnung: Lösungswärme von einem Mol Salz in Kilojoule und Kalorien (Fehler $\pm 2\%$); ferner Löslichkeitsverhältnis für die Temperaturen 10° und 30° , wenn Salz als vollständig dissoziiert angenommen wird. (Seite 286).

[Van't Hoff, 1, 153; Ostwald, 331; Nernst, 552, 601].

c) Fakultativ: Bestimmung von Verbrennungswärmen mit Mahler'scher Granate.

4. Optische Messungen.

Bestimmung des Brechungsvermögens von KCl in ca. 5%iger und ca. 10%iger wässriger Lösung. Erforderlich: Pyknometer (Fig. 89, Seite 142), Refraktometer nach Pulfrich (Fig. 153, Seite 226) mit Tabelle, Natriumlampe (Fig. 156, Seite 232), kleines in $1/10^\circ$ geteiltes Thermometer, geglühtes reines Chlorkalium.

Man stellt sich durch aufeinanderfolgendes Abwägen von Salz und Wasser in demselben Wägegläschen (ca. 100 ccm) eine ca. 5%ige Lösung, und ebenso eine ca. 10%ige Lösung her, deren Prozentgehalt $p \left(= \frac{\text{Gewicht Salz}}{\text{Gewicht [Salz + Wasser]}} \times 100 \right)$ genau bekannt sein muss. Das Salz wird auf ein Milligramm, das Wasser auf ein Centigramm genau abgewogen.

Bestimmung des spez. Gewichts beider Lösungen (nach Seite 143). Beim Einstellen auf die Marke hängt das Pyknometer in grösserem Becherglas mit Wasser, dessen Temperatur durch $1/10^\circ$ Thermometer bestimmt wird. Berechnen, ob Wägungen auf luftleeren Raum reduziert werden müssen oder nicht.

Aufstellung des Refraktometers und Prüfung des Nullpunktes nach Seite 227; Bestimmung der Brechungsexponenten der Lösungen nach Seite 228 und zwar für jede Lösung an zwei nacheinander eingebrachten Portionen. Bei Wechsel der Lösung Cylinder dreibis viermal mit neuer Lösung ausspülen. N und d werden nach Seite 224 auf dieselbe Temperatur bezogen, unter Voraussetzung, dass Ausdehnungskoeffizient der Lösung gleich dem des Wassers.

Berechnung nach Seite 233. Formel nimmt Gestalt an:

$$R \cdot p + \frac{n_{\text{Wasser}} - 1}{d_{\text{Wasser}}} (100 - p) = \frac{n_{\text{Lösung}} - 1}{d_{\text{Lösung}}} 100.$$

Zu berechnen R , welches aus den Versuchen mit den verschiedenen konzentrierten Lösungen berechnet, innerhalb 5% übereinstimmen muss.

Man berechnet ferner den Einfluss eines Temperaturfehlers von 0.1°, eines Fehlers in der Winkelablesung von 1', eines Fehlers in der Bestimmung des Prozentgehalts resp. der Dichte von 1/100 auf das Resultat.

[Ostwald, 135; Nernst, 107, 295, 371].

Fakultativ: Arbeiten mit Differenzrefraktometer, Kolorimeter, Spektrophotometer, spektrophotographische Aufnahmen.

5. Überföhrungszahl.

Überföhrung von Silber- und Nitration in ca. $\frac{1}{20}$ n Silbernitratlösung. Erforderlich: Überföhrungsapparat, Fig. 312, Seite 435; Silbertitrationsvoltameter, Fig. 311, Seite 433; Kupfervoltameter, Fig. 309, Seite 430; Milliampèremeter, Rheostat von einigen Tausend Ohm (eventuell Flüssigkeitswiderstand) zum Einstellen der Stromstärke; Kaliumsilbercyanidlösung; $\frac{1}{4}$ Liter ca. $\frac{1}{20}$ n $AgNO_3$; $\frac{1}{4}$ Liter ca. $\frac{1}{50}$ Rhodanammönlösung; gesättigte, mit Salpetersäure versetzte Ferrialaunlösung; Bürette.

Man wägt angenähert 2 g reines Silbernitrat ab, schmilzt es vorsichtig in einem gewogenen Tiegel, wägt nach Erkalten genau und löst zu 250 ccm. Rhodanlösung wird auf Silberlösung eingestellt.

Man schaltet hintereinander an Lichtleitung (110 Volt): Regulierwiderstand, Ampèremeter, Überföhrungsapparat, Silbervoltameter, Kupfervoltameter, wobei auf Stromrichtung zu achten ist.

Ausführung der Versuche nach Seite 436 und 438. Behandlung des Silbervoltameters Seite 432. Nicht vergessen Silberelektrode

frisch galvanisch zu versilbern. Kupfervoltameter Seite 430. Stromstärke ca. 10 Milliampère, danach Kupferelektroden berechnen. Kupfervoltameter dient nicht zur Berechnung, sondern nur um Verwendung kennen zu lernen.

Berechnung: Überföhrungszahl von Ag^+ und NO_3^- (Seite 436). Fehler $\pm 2\%$; Abweichung des Kupfervoltameters vom Silbervoltameter bis 5% .

[Ostwald, 387; Nernst, 343, 352, 354; Le Blanc, 51].

6. Elektromotorische Kraft.

Erforderlich: Messdraht (Seite 346); ein Akkumulator (zum Platinieren zwei); Kapillarelektrometer mit Stativ (Fig. 235, Seite 339); Dreiwegtaster (Fig. 232, Seite 336); Rheostat bis 1000 Ohm; H -Gefäß auf Träger für Normalelement (Fig. 265, Seite 361); 1 Zinkelektrode; 1 Kupferelektrode; 2 Silberelektroden (Fig. 276 links, Seite 377); 1 Stück Silberdraht; 2 Platinelektroden (Fig. 279 links, Seite 379); 3 Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten (Fig. 276 rechts Seite 377); Ampèremeter; Scheidetrichter; 100 g Quecksilber; angesäuerte $HgNO_3$ -Lösung; Elektrometerschwefelsäure (Seite 335); Hg_2SO_4 ; $CdSO_4 + \frac{8}{3} H_2O$; Cd -Metall; $HgCl$; KCl ; Kupfersulfat, Zinksulfat; $\frac{1}{2} n HCl$; $\frac{1}{2} n NaOH$; $NaNO_3$; HgO ; $\frac{1}{10} n AgNO_3$; $K_2Cr_2O_7$; Chromalaun; Ferrosulfat; H_2SO_4 -konz.; Natriumacetat; Ammoniumoxalat.

1. Reinigen des Quecksilbers nach Seite 130 durch zweimaliges Schütteln mit saurer Merkuronitratlösung. Waschen mit Wasser; Trocknen durch Schütteln mit Filtrierpapier oder hygroskopischer Watte. Aufbau des Kapillarelektrometers (Fig. 233) nach Seite 335. Eventuell Herstellen einer Okularskala nach Seite 31. Kalibrierung des Drahtes nach Seite 349 mittelst Rheostaten und Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Hierbei Bestimmung der Empfindlichkeit des Kapillarelektrometers.

2. Nachweis und angenäherte Bestimmung der E. K., bei welcher polarisiertes Quecksilber das Maximum der Oberflächenspannung hat. Schaltung wie Fig. 273, Seite 371, nur dass das zu messende Element fortfällt und Pole des Akkumulators vertauscht. Man schaltet successive grössere Stücke des Messdrahtes ein und bringt jedesmal die Quecksilberkuppe durch Verschieben des Glasgefäßes wieder in das Gesichtsfeld. Zwischen 0.8 Volt und 1.0 Volt kann man ein flaches Maximum der Oberflächenspannung finden. Durch Hin- und Herschieben des Kontaktes findet man zwei Stellungen, bei denen das subjektive Bild des Meniskus eben zu fallen beginnt.

Die Mitte beider Kontaktlagen, die durch Wiederholung genauer festgelegt wird, entspricht der E. K. an der grossen Quecksilber-elektrode.

[Ostwald, 465; Nernst, 666; Le Blanc, 186].

3. Aufbau eines Normalkadmiumelementes nach Seite 361. Vergleich mit einem geprüften Element. Schaltung (Fig. 275, Seite 372). Die E. K. eines frisch zusammengestellten Elementes ist meist um 1 Millivolt zu gross.

[Nernst, 645, 660].

4. Herstellung einer Kalomelnormalelektrode (Seite 382).

5. Einfluss der Konzentration von Zinksulfat und Kupfersulfat auf die E. K. der Daniellkette. Aufbau nach Seite 376. Zink-elektrode stark amalgamiert, Seite 378 und 322, (gut abreiben). Kupferelektrode von Zeit zu Zeit frisch galvanisch verkupfert (1 Akkumulator $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute). Gemessen wird:

Zn ,	$ZnSO_4$ in	2 l,	$CuSO_4$ in	2 l,	Cu .
"	"	" 200 "	"	" 2 "	"
"	"	" 2 "	"	" 200 "	"
"	"	" 200 "	"	" 200 "	"

Ausserdem jede Elektrode gegen Normalelektrode, die man gleichzeitig in Zwischengefäss münden lässt. Zwischengefäss enthält $\frac{1}{2} n$ KCl -Lösung.

Beim Übergang von konzentrierten zu verdünnten Lösungen müssen Reste der konzentrierten Lösung sorgfältig entfernt werden. Man berechne Genauigkeit, mit der Lösungen hergestellt werden müssen, wenn 1 Millivolt Fehler zulässig. Man beachte, dass E. K. sich nicht momentan einstellt; man macht daher alle Minuten eine Ablesung bis konstant. Hier, wie überhaupt nach jeder Messung, Messung des Normalelements. Es werden die E. K. der einzelnen Elektroden berechnet (Seite 384) und hieraus die E. K. der ganzen Elemente berechnet und mit der experimentell gefundenen verglichen (Fehler ± 2 Millivolt). Es wird ferner der gefundene Einfluss der Verdünnung mit dem berechneten (unter Berücksichtigung der Dissoziation aus Leitfähigkeitszahlen) verglichen. Übereinstimmung bei Kupfer angenähert, bei Zink meist schlecht.

[Ostwald, 447; Nernst, 643, 646, 650, 666; Le Blanc, 41, 137, 149].

6. Konzentrationsketten mit Überführung. a) Hg , $HgCl$, $KCl_{konz.}$ — $KCl_{verd.}$, $HgCl$, Hg . Die einzelnen Elektroden werden, wie bei Normalelektrode angegeben (Seite 382) hergestellt. In das Zwischengefäss kommt die jeweilige konzentrierte Lösung. Man misst $\frac{1}{2} n$

gegen $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{10} n$ gegen $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{10} n$ gegen $\frac{1}{100}$ und vergleicht gefundene Zahlen mit berechneten (unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades und unter Annahme, dass Flüssigkeitspotentialdifferenz $= 0$). Fehler ± 2 Millivolt.

b) Dieselben Versuche mit HCl an Stelle von KCl ; die Flüssigkeitspotentialdifferenz wird nach der Nernst'schen Formel berechnet.

b₁) Man misst $\frac{1}{10} n HCl$ gegen $\frac{1}{100} n HCl$; im Zwischengefäß befindet sich gesättigte KCl -Lösung (Seite 387).

b₂) Man verdünnt $\frac{1}{10} n HCl$ resp. $\frac{1}{100} n HCl$ je mit dem neunfachen Volum derselben ca. $3 n NaNO_3$ -Lösung. Man misst die so entstandenen $\frac{1}{10} n HCl$ resp. $\frac{1}{100} n HCl$ wie oben gegeneinander; im Zwischengefäß $\frac{1}{10} n HCl + NaNO_3$ (Seite 386). Man vergleicht die nach b₁ und b₂ erhaltenen Zahlen mit den nach b bei direkter Berührung der verschiedenen konzentrierten Säuren gewonnenen.

c) Hg , $Hg O$, $\frac{1}{10} n NaOH$ gegen $\frac{1}{100} n NaOH$, $Hg O$, Hg . Sinn der E. K. an Berührungsstelle kehrt sich (im Vergleich zu b) um.

[Ostwald, 442; Nernst 662, 668; Le Blanc, 167.]

7. Löslichkeitsbestimmung von Chlorsilber. Man misst die Kette Ag , $\frac{1}{10} n AgNO_3$, $\frac{1}{10} n KNO_3$, $\frac{1}{10} n KCl$, $Ag Cl$, Ag . Die $\frac{1}{10} n KCl$ -Lösung wird mit ein paar Tropfen Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübung versetzt. Die beiden Silberelektroden werden, miteinander verbunden, elektrolytisch in einer Kaliumsilbercyanidlösung frisch versilbert, wobei ein Silberdraht als Anode dient. Nach dem Versilbern und Abwaschen werden beide in dieselbe $\frac{1}{10} n AgNO_3$ Lösung getaucht und etwaige Potentialdifferenz gemessen. Falls solche vorhanden, lässt man sie über Nacht metallisch verbunden in Silberlösung stehen.

Berechnung des „Löslichkeitsproduktes“ von $Ag Cl$ und der Löslichkeit in reinem Wasser, wobei Dissoziationsgrade von $\frac{1}{10} n AgNO_3$ und KCl berücksichtigt werden.

[Ostwald, 451; Nernst, 667; Le Blanc, 153, 157].

8. E. K. der Sauerstoff-Wasserstoffkette in saurer und alkalischer Lösung. Zeitliches Verhalten von Gaselektroden. (Seite 379). Die Platinelektroden nach Seite 399 platinieren, darauf nach Seite 400 Reste der Platinierungsflüssigkeit zerstören. Auswaschen der Elektroden. Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit einem Accumulator ca. 15 Minuten um Elektroden mit Gasen zu sättigen. Hierauf Einzelelektroden zusammensetzen und durch Durchleiten der betreffenden Gase (gereinigt) unter Schütteln die Lösung sättigen. Zwischengefäß enthält $\frac{1}{10} n KCl$ -Lösung, in welche auch Normalelektrode taucht.

a) Beide Gase in $\frac{1}{10} n$ HCl . Die E. K. der einzelnen Elektroden gegen Normalelektroden werden von Zeit zu Zeit gemessen. H_2 -Elektrode wird bald konstant, O_2 -Elektrode ändert sich fortwährend.

b) Beide Gase in $\frac{1}{10} n$ $NaOH$ (nachdem frisch elektrolytisch mit Gas beladen). Zeitliches Verhalten wie unter a).

Man berechnet aus dem Unterschied der E. K. der Wasserstoffelektrode in saurer und alkalischer Lösung die Dissoziationskonstante des Wassers, eventuell unter Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentialdifferenzen mittelst der Planckschen Formel.

[Van't Hoff, I, 126; Ostwald, 455; Nernst, 475, 669; Le Blanc, 146, 159].

9. Oxydations- und Reduktionsketten (Seite 380). Einfluss der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe (qualitativ). Gemessene Kette: Platin in Ferro-Ferrisalzlösung gegen Platin in Kaliumbichromatlösung. Die mit O_2 resp. H_2 vom vorigen Versuch beladenen Platinelektroden werden zunächst kurz geschlossen in einer angesäuerten Lösung, die Ferrosalz und Ferrisalz enthält, sich selbst überlassen; dadurch verschwinden die occludierten Gase bis auf geringen Rest (warum?). Aufbau des Elements ganz wie bei Gasketten, nur Elektroden ganz eingetaucht. Die Elektrolytlösungen können beliebiger Konzentration sein (ca. $\frac{1}{10} n$). Man misst die E. K. der Einzelelektroden gegen Normalelektrode. Hierauf fügt man zur Eisenlösung etwa 5 Tropfen konz. H_2SO_4 hinzu und misst wieder; hierauf festes Natriumacetat im Überschuss, bis Lösung dunkelbraun (Messung). Hierauf Ammoniumoxalat (fest) im Überschuss (Messung). Ebenso fügt man zur Kaliumbichromatlösung 2 Tropfen konz. H_2SO_4 (Messung), dann weitere 3 Tropfen (Messung), hierauf Natriumacetat im Überschuss (Messung) endlich $NaOH$ (fest) bis alkalisch (Messung). Auf Grund der Formeln für die Elektrodenvorgänge (Seite 373) giebt man sich Rechenschaft über Ursache des Einflusses der Zusätze.

[Ostwald, 461; Nernst, 673; Le Blanc, 207].

10. Eichung eines Ampèremeters oder Bestimmung des inneren Widerstandes z. B. des Normalkadmiumelementes nach Seite 394.

Fakultativ. Zersetzungsspannung von $CuSO_4$, H_2SO_4 und $FeBr_3$ (= Eisenalaun und Kaliumbromid); in letzterem Fall lässt sich kein scharfer Zersetzungspunkt finden. Elektrometrische Titration.

7. Leitfähigkeit von Elektrolyten.

Erforderlich: Ein Accumulator (zum Platinieren zwei), Messdraht, Widerstandskasten, Leitfähigkeitsgefäß mit Halter Fig. 305,

Seite 404, gereinigtes Chlorkalium, Leitfähigkeitswasser resp. Apparat zum Durchsaugen kohlenstofffreier Luft, Telephon, Galvanoskop, Induktorium, Momentschlüssel, Dauerschlüssel. Natriummetall, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, $\frac{1}{4}$ n HCl.

1. Kalibrieren des Messdrahtes nach der Methode von Strouhal und Barus nach Seite 350. Die ersten 10 cm werden ausserdem mittelst Rheostaten kalibriert. (Seite 349). Als Nullinstrument dient sowohl Galvanoskop, wie Induktorium und Telephon (Seite 396), um letztere kennen zu lernen.

2. Ausdämpfen der Gefässe nach Seite 403. Platinieren der Elektroden und Reduzieren der Reste der Platinierungsflüssigkeit (Seite 400). Aufbau des Apparates nach Seite 396 und 404. Auswässern der Elektroden mit Leitfähigkeitswasser, wobei gleichzeitig Leitfähigkeit des Wassers bestimmt wird (Seite 400). Herstellung einer $\frac{1}{36}$ n KCl-Lösung aus geglühtem reinen (eventuell umkrystallisierten) Chlorkalium. Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefässes (Seite 407). (Schätzen der Widerstandskapazität aus Dimensionen.) Bestimmung wird mit mehrfach erneuerter Lösung wiederholt (Temperaturgleichgewicht abwarten). Hier wie stets wird jede Einstellung wiederholt und Mittel genommen. Man beachte Stromwärme Seite 406. Ferner wird jeder Elektrolytwiderstand mit 2 oder 3 verschiedenen Rheostatenwiderständen gemessen.

Man berechnet die spez. Leitfähigkeit des Wassers.

3. Bestimmung der Dissoziationskonstante der Bernsteinsäure. Man stellt sich 100 ccm einer $\frac{1}{16}$ molekularnormalen Lösung her (warum nicht äquivalent normal?); ferner nach Seite 413 zwei 10 ccm Pipetten: eine graduirt auf Aufnahme, die andere auf Ausfluss. Man misst die Leitfähigkeit bei $v = 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024$. Herstellung der Verdünnungen nach Seite 413. Vor dem Einfüllen der Säure Gefäss und Elektroden trocknen (Seite 413).

Berechnung der Dissoziationskonstante nach Seite 411 und Tabelle Seite 416; Abweichung der Einzelwerte vom Mittel $\pm 1\%$. μ_{∞} wird nach Seite 415 aus Atomzahl ermittelt.

[Ostwald, 381, 400, 403, 524; Nernst, 465, 468; Le Blanc, 65, 78.]

4. Bestimmung der Basizität von Weinsäure oder Citronensäure. Kohlenstofffreie Natronlauge, durch Auftropfen von Wasser auf Natrium nach Seite 425 erhalten, wird mittelst der obigen Bernsteinsäure ($= \frac{1}{8}$ titrimetrisch normal) auf $\frac{1}{32}$ gebracht. Weiter wie Seite 423.

[Ostwald, 407; Le Blanc, 89.]

5. Ermittlung der Van't Hoff'schen Verdünnungskonstante bei HCl . Widerstandsgefäß Fig. 299 oder 300, Seite 402. Man fängt mit $\frac{1}{10} n HCl$ an und verdünnt durch Pipetten. Nach jedesmaligem Hinzufügen von Wasser gut umrühren.

[Nernst, 467; Le Blanc, 89].

Fakultativ: Bestimmung des inneren Widerstandes von Elementen nach der Methode von Dolezalek-Gahl.

8. Reaktionsgeschwindigkeit.

Erforderlich: Thermostat, Fläschchen mit Bleibeschwerung, $\frac{1}{10} n HCl$, $\frac{1}{10} n$ Barytlösung, Titriervorrichtung (Fig. 84, 85, Seite 138), 2 ccm Pipette, Polarisationsapparat, Natriumlampe (Fig. 156, Seite 232), Beobachtungrohr (Fig. 167, Seite 258), Methylacetat, Äthylacetat, kohlensäurefreie Natronlauge (Seite 425), Zucker.

1. Katalyse des Methylacetats durch Säuren. Ausführung und Berechnung nach Seite 453.

2. Inversion des Rohrzuckers durch $\frac{1}{10} n$ und $\frac{1}{2} n HCl$. Ausführung nach Seite 456 und 254. Die Konstanten stehen im Verhältnis 2 : 1.

Die Versuche 1 und 2 dauern etwa 3 Tage, daher spätestens Donnerstag früh anfangen. Die besten Bestimmungen am Nachmittag des ersten Tages.

3. Verseifung von $\frac{1}{10}$ Äthylacetat durch Natronlauge. Ausführung nach Seite 458.

[Van't Hoff, 1, 119, 171; 3, 116; Ostwald, 291, 297, 299¹⁾; Nernst, 506, 507, 513.]

Fakultativ: Katalyse der Reaktion: Persulfat-Jodwasserstoff durch Eisen- und Kupfersalze.

Ferner fakultativ: Bestimmung des kritischen Druckes; Bestimmung der inneren Reibung; Bestimmung der Dielektrizitätskonstante nach Drude und nach Nernst.

1) Dasselbst soll die erste Gleichung lauten: $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k\theta$.